

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
ALS ERGÄNZUNG ZU IHREN „VERHANDLUNGEN“
UNTER DER REDAKTION VON

KARL SCHEEL

SIEBZEHNTER BAND

Mit 100 Textfiguren und 1 Tafel
(Ausgegeben Juli — September 1923)

FRIEDR. VIEWEG & SOHN UND JULIUS SPRINGER
AKT.-GES., BRAUNSCHWEIG BERLIN

1923

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Alle Rechte,

Inhalt.

	Seite
Fr. Hoffmann, Über den Gebrauch von Rauchgläsern bei optisch-pyrometrischen Messungen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1923) . .	1
K. Philipp, Bremsung der α -Strahlen in Flüssigkeiten und Dämpfen. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1923)	23
M. Polanyi, Über Strukturänderungen in Metallen. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem.) (Eingegangen am 9. Mai 1923)	42
Lise Meitner, Das β -Strahlenspektrum von UX_1 und seine Deutung. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 26. Juni 1923)	54
N. Semenov und A. Walther, Über eine experimentelle Methode der Erforschung von elektrostatischen Feldern. Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1923)	67
N. Kotschin, Über einen Fall der adiabatischen Bewegung. (Eingegangen am 5. Juni 1923)	73
G. Jäger, Bemerkung zur Arbeit des Herrn von Dallwitz-Wegner: „Die atmosphärische Temperaturabnahme nach oben und ähnliche Erscheinungen als Wirkung der Schwerkraft, der „Sama-Zustand der Materie“. (Eingegangen am 13. Juni 1923)	79
Richard v. Dallwitz-Wegner, Erwiderung zur Bemerkung des Herrn Jäger zu meiner Arbeit über den Sama-Zustand der Materie. (Eingegangen am 27. Juni 1923)	82
G. Jäger, Bemerkung zur „Erwiderung“ des Herrn v. Dallwitz-Wegner. (Eingegangen am 11. Juli 1923)	84
F. Fiala, Polare und axiale Vektoren in der Physik. Entgegnung auf die gleichnamige Abhandlung von F. Emde. (Eingegangen am 17. Juni 1923.)	85
Jakob Dorfmann, Einige Bemerkungen zur Kenntnis des Mechanismus magnetischer Erscheinungen. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1923)	98
N. Uspenski und G. Woronkoff, Die spektrophotometrische Methode zur Untersuchung von Farbstoffen im Gewebe im durchgehenden Lichte. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 26. Juni 1923)	112
Werner Braunbek, Die Vorgänge in einer Elektronenröhre unter Einwirkung eines Magnetfeldes. Mit vierzehn Abbildungen. (Eingegangen am 21. Juni 1923)	117
W. Bothe, Zur Quantentheorie des normalen Photoeffektes. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1923)	137
Clemens Schaefer, Bemerkung zu einer Arbeit von A. Mallock: On the Elasticity of Metals as affected by Temperature. (Eingegangen am 9. Juli 1923)	152
Derselbe, Bemerkung zu der Arbeit: Eine neue Interferenzerscheinung: Kurven gleicher Neigung an anisotropen planparallelen Platten. (Eingegangen am 9. Juli 1923)	155
Otto Hahn und Lise Meitner, Die γ -Strahlen von Uran X und ihre Zuordnung zu Uran X_1 und Uran X_2 . Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1923)	157

Kornel Lanczos, Über die Rotverschiebung in der de Sitterschen Welt. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juni 1923)	168
A. Gyemant, Kugelflächenförmige Doppelschichten in ionenhaltigen Flüssigkeiten. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 11. Juli 1923)	190
G. Cario und J. Franck, Über sensibilisierte Fluoreszenz von Gasen. Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1923)	202
Wilhelm Kiby, Die Kristallstruktur von „Natriumchlorat“ (NaClO_3). Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1923)	213
L. Weickmann, Die atmosphärische Temperaturabnahme nach oben und ähnliche Erscheinungen als Wirkung der Schwerkraft, der Sama-Zustand der Materie. Erwiderung auf den Artikel von Richard von Dallwitz-Wegner. (Eingegangen am 11. Juli 1923)	251
Wilhelm Anderson, Über den „Sama-Zustand“ der Atmosphäre. (Eingegangen am 12. Juli 1923)	252
Hermann Rohmann, Methode zur Messung der Größe von Schwebeteilchen. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juli 1923)	253
Hilding Faxén, Die bei Interferenz von Röntgenstrahlen infolge der Wärmebewegung entstehende Streustrahlung. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1923)	266
A. Kopff, Über die Absorption im Weltenraum. (Eingegangen am 30. Juli 1923)	279
Antonio Carrelli und Peter Pringsheim, Über polarisierte Phosphoreszenz. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 20. Juli 1923)	287
A. Landé, Zur Struktur des Neonspektrums. Eingegangen am 5. Juli 1923)	292
L. Grebe, Über die elektrische Leitfähigkeit fester Dielektrika bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juli 1923)	295
H. Mark und K. Weissenberg, Über die Struktur des Pentaerythrits und eine graphische Auswertung von Schichtliniendiagrammen. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.) Mit sechs Abbildungen und einer Tafel. (Eingegangen am 13. Juli 1923)	301
L. Nordheim, Zur Behandlung entarteter Systeme in der Störungsrechnung. (Eingegangen am 21. Juli 1923)	316
B. Gudden und R. Pohl, Das Quantenäquivalent bei der lichtelektrischen Leitung. Mit elf Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juli 1923)	331
H. Mark und K. Weissenberg, Notiz über das Gitter des Triphenylmethans. (Bemerkungen zur Arbeit von K. Becker und H. Rose.) (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem.) Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1923)	347
Karl Becker und H. Rose, Bemerkung zu der „Notiz über das Gitter des Triphenylmethans“ von H. Mark und K. Weissenberg. (Eingegangen am 3. Juni 1923)	351
Berichtigung	352
Richard Gans, Das Tyndallphänomen in Flüssigkeiten. Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1923)	353
Ivar Waller, Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von Röntgenstrahlen. (Eingegangen am 18. Juni 1923)	398
Aloys Müller, Probleme der speziellen Relativitätstheorie. (Eingegangen am 3. August 1923)	409
P. Ehrenfest, Ein alter Trugschluß betreffs des Wärmegleichgewichtes eines Gases im Schwerfeld. (Eingegangen am 7. August 1923)	421
Autorenregister	423

Über den Gebrauch von Rauchgläsern bei optisch-pyrometrischen Messungen.

Von **Fr. Hoffmann** in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1923.)

Um den Meßbereich eines optischen Pyrometers auf höhere Temperaturen auszu dehnen, als für den es unmittelbar brauchbar ist, steht ein einfaches Mittel zur Verfügung: Die Intensität der eintretenden Strahlung wird durch eine geeignete Lichtschwächungsvorrichtung so erniedrigt, daß sie wieder in den ursprünglichen Bereich fällt und der Messung zugänglich wird. So wird beim Glühfadenpyrometer nach Holborn-Kurlbaum ein Prismensatz oder ein Rauchglas vor das Objektiv gesetzt, sobald die zu messende Temperatur über etwa 1500° C liegt, weil bei direkter Messung die Konstanz des Glühfadens durch Überlastung gefährdet wäre, und beim Spektralpyrometer nach Wanner bei Temperaturen über etwa 1650° ein Rauchglas vor den Kollimators spalt, weil die Einstellungswinkel so nahe bei 90° liegen, daß die Empfindlichkeit sehr gering ist und die Fehler durch etwa vorhandenes Nebenlicht bedenklich groß werden. Die Theorie einer solchen Lichtschwächung ist in dem Fall, daß es sich um monochromatisches Licht handelt, sehr einfach. Angenommen, das Pyrometer lasse von der einfallenden Strahlung nur einen sehr engbegrenzten Bereich von der Wellenlänge λ (gemessen in μ) ins Auge treten, was bei dem Spektralpyrometer durch die spektrale Ausblendung, bei dem Glühfadenpyrometer durch Einschaltung des Okularfilters erreicht wird, und es seien H und T Helligkeit und absolute Temperatur des ungeschwächten, H' und T' Helligkeit und absolute („schwarze“) Temperatur der geschwächten Strahlung, ferner $V = \frac{H'}{H}$ die Durchlässigkeit der Schwächungsvorrichtung, so gilt, als Folgerung aus dem Wienschen Strahlungsgesetz, die Beziehung:

$$-\log V = \log \frac{H}{H'} = \frac{M \cdot c}{\lambda} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right), \quad (1)$$

worin $c = 14300$ die Strahlungskonstante und $M = \log c = 0,4343$ der Modul der natürlichen Logarithmen ist. Definieren wir als „pyrometrische Schwächung“ die für Temperaturmessungen mit Licht-

schwächungen maßgebende Größe $\tau = \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} = \frac{T - T'}{T \cdot T'}$, so folgt aus (1), daß in monochromatischem Licht die pyrometrische Schwächung eine Konstante ist, die entweder direkt gemessen oder aus der gemessenen Durchlässigkeit der Lichtschwächungsvorrichtung bei bekannter Wellenlänge berechnet werden kann. Ist τ bestimmt, so ist auch die gesuchte Temperatur T aus der gemessenen T' im ganzen Bereich zu berechnen.

In Wirklichkeit ist nun aber die durch das Pyrometer tretende Strahlung keineswegs streng monochromatisch, und es erhebt sich die Frage, wie in dem Falle eines Spektralbereiches von endlicher Breite die Temperatur des anvisierten Körpers aus der gemessenen Temperatur zu berechnen ist. Diese Frage ist neuerdings von Bedeutung geworden, da einerseits bei dem Wanner-Pyrometer statt der spektralen Ausblendung ebenfalls Ausfilterung des Lichtes durch ein (meist rotes) Okularglas eingeführt ist und andererseits beim Holborn-Kurlbaum-Pyrometer statt der Prismen Rauchgläser benutzt werden, die nicht „neutral“ sind, d. h. nicht in allen Spektralgebieten gleich stark schwächen, sondern eine mehr oder minder starke selektive Absorption zeigen. In diesen Fällen, in denen das beim Photometrieren wirksame Licht aus Strahlen zusammengesetzt ist, die aus einem verhältnismäßig breiten Spektralbereich stammen, ist auch die Lichtschwächung nicht ohne weiteres durch eine Konstante bestimmt, sondern durch den Verlauf der Absorptionskurve in dem in Betracht kommenden Spektralbereich. Dabei ist aber von vornherein zu erwarten, daß die „wirksame“ Wellenlänge eine Veränderung erleidet, und zwar dadurch, daß die Helligkeitsverteilung im Durchlässigkeitsbereiche sich erstens mit steigender Temperatur der anvisierten Lichtquelle und zweitens durch selektive Durchlässigkeit des Rauchglases ändert. Obwohl sich über die Größe dieser Einflüsse Überschlagsrechnungen anstellen lassen, erschien es doch wünschenswert, für gewisse praktisch vorkommende Fälle eine genaue Durchrechnung auszuführen, um die möglichen Fehler abzuschätzen, die besonders bei Extrapolation in das Gebiet sehr hoher Temperaturen hinein gemacht werden können. Es wird im folgenden gezeigt werden, daß diese Berechnung vollkommen durchführbar ist, wenn die Durchlässigkeit des Okularfilters und des Rauchglases gegeben ist und die spektrale Helligkeit des schwarzen Körpers auf Grund des Wienschen Strahlungsgesetzes sowie der spektralen Empfindlichkeit des menschlichen Auges als bekannt angesehen werden. Die folgenden Rechnungen sind so allgemein gehalten, daß sie auf jeden ähnlichen Fall photometrisch-pyrometrischer Messungen übertragen

werden können; indessen schien es zweckmäßig, sie zahlenmäßig auf einen besonderen Fall zu beschränken: nämlich auf die Verwendung zweier Jenaer Rauchgläser F 3815 und F 7839 in Verbindung mit dem Jenaer Rotfilter F 4512 in dem Glühfadenpyrometer nach Holborn-Kurlbaum. Für diesen Fall werden die Ergebnisse vollständig mitgeteilt, und es wird dabei gezeigt werden, wie sie für die Prüfung ähnlicher Lichtschwächungen nutzbar gemacht werden können.

§ 1. Die „wirksame“ Wellenlänge. Der Begriff der in optischen Pyrometern „wirksamen“ Wellenlänge, wie er in der Reichsanstalt schon seit 1910 den Berechnungen zugrunde gelegt wurde, ist in letzter Zeit in einer Reihe von Arbeiten¹⁾ vollkommen geklärt, wobei sich seine Brauchbarkeit in zahlreichen Anwendungen ergab. Wir verstehen unter der „wirksamen“ Wellenlänge zwischen zwei Temperaturen diejenige Wellenlänge, für die das Verhältnis der Strahlungsintensitäten eines schwarzen Strahlers bei den beiden Temperaturen gleich ist dem Verhältnis der Gesamthelligkeiten der durch das Pyrometer hindurchtretenden Strahlung bei denselben beiden Temperaturen. Sind also H_1 und H_2 die Helligkeiten des schwarzen Körpers bei den absoluten Temperaturen T_1 und T_2 (oder t_1 und t_2 in Celsiusgraden), so ist die wirksame Wellenlänge λ_w bestimmt aus der Formel

$$\log \frac{H_2}{H_1} = \frac{M \cdot c}{\lambda_w} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (2)$$

wenn man darin an Stelle der spektralen Helligkeiten H_1 und H_2 die Gesamthelligkeiten \bar{H}'_1 und \bar{H}'_2 der durch das Pyrometer tretenden Strahlung setzt, die gegeben sind durch:

und

$$\bar{H}'_1 = \int H_1 \varepsilon_\lambda d\lambda$$

$$\bar{H}'_2 = \int H_2 \varepsilon_\lambda d\lambda,$$

die also gewonnen werden durch Integration der mit dem Durchlässigkeitsfaktor ε_λ multiplizierten Helligkeiten H . Der Definition nach ist die wirksame Wellenlänge nur für ein endliches Temperaturintervall berechenbar, also etwa von einer festen Ausgangstemperatur aus für alle Intervalle bis zu einer zweiten veränderlichen Temperatur, als deren Funktion man sie im allgemeinen darstellt. Die Berechnung wird naturgemäß um so ungenauer, je kleiner das Temperaturintervall ist, und wird unbestimmt bei der Ausgangstemperatur selbst. Foote [1916]²⁾ zeigte jedoch, daß sich der Grenzwert der wirksamen Wellen-

¹⁾ E. P. Hyde, F. E. Cady und W. E. Forsythe, *Astrophys. Journ.* **42**, 294—304, 1915 u. a.

²⁾ P. D. Foote, *Bull. Bur. of Stand.* **12**, 483—501, 1916.

länge für ein unendlich kleines Intervall, d. h. für diese Temperatur selber durch einen einfachen Grenzübergang ergibt zu

$$\lambda_w = \frac{\int H_\lambda d\lambda}{\int H_\lambda \cdot \frac{d\lambda}{\lambda}}. \quad (3)$$

Auch dieser Grenzwert wird im folgenden noch wiederholt benutzt werden.

§ 2. I. Methode der Berechnung. Der Fall, auf den sich die vorliegenden Berechnungen beschränken sollen, sei folgender: In ein Glühfadenpyrometer trete einmal die ungeschwächte Strahlung eines schwarzen Körpers von der Temperatur t_1 , ein zweites Mal die durch ein gegebenes Rauchglas geschwächte Strahlung von der Temperatur t_2 desselben Körpers und werde beidemal mit der Glühlampe photometriert. Am Okular befindet sich ein Rotfilter aus dem Jenaer Glas F 4512, das sowohl aus der vom Glühlampenfaden herrührenden als auch der von außen eintretenden Strahlung einen bestimmten roten Spektralbereich herausfiltert. Es sei:

$J_\lambda d\lambda$ die Intensität der schwarzen Strahlung bei der Wellenlänge λ ,

φ_λ die spektrale Augenempfindlichkeit bei λ ,

$H_\lambda d\lambda = J_\lambda \cdot \varphi_\lambda \cdot d\lambda$ die Helligkeit der schwarzen Strahlung bei λ ,

ε_λ die Durchlässigkeit des Okularfilters,

q_λ die des Rauchglases,

γ die der Glasteile des Pyrometers (Linse und Glashülle der Lampe), die als unabhängig von der Wellenlänge angesehen werden kann. Dann ist die integrale Helligkeit der ungeschwächten Strahlung \bar{H}' und die integrale Helligkeit der durch das Rauchglas geschwächten Strahlung \bar{H}'' , die vom schwarzen Körper ausgehend ins Auge tritt, gegeben durch die beiden Gleichungen:

$$\bar{H}' = \int J_\lambda \cdot \varphi_\lambda \cdot \varepsilon_\lambda \cdot \gamma \cdot d\lambda = \gamma \int H_\lambda \cdot \varepsilon_\lambda \cdot d\lambda,$$

$$\bar{H}'' = \int J_\lambda \cdot \varphi_\lambda \cdot \varepsilon_\lambda \cdot q_\lambda \cdot \gamma \cdot d\lambda = \gamma \int H_\lambda \cdot \varepsilon_\lambda \cdot q_\lambda \cdot d\lambda.$$

Wird nun \bar{H}'' mit einer vor dem schwarzen Körper geeichten Lampe photometriert, so heißt das, daß die Helligkeit \bar{H}'_1 der zu einer Temperatur t_1 gehörigen ungeschwächten, nur durch das Rotfilter gegangenen Strahlung gleichgesetzt wird der Helligkeit \bar{H}''_2 der zu der Temperatur t_2 gehörigen durch das Rauchglas geschwächten und wieder durch das Rotfilter gegangenen Strahlung. Es ist also $\bar{H}'_1 = \bar{H}''_2$, d. h.:

$$\int H_1 \varepsilon_\lambda d\lambda = \int H_2 \varepsilon_\lambda q_\lambda d\lambda. \quad (4)$$

Der Einfluß der Glasteile des Pyrometers fällt also vollkommen heraus, wenn man von ihnen annehmen kann, daß sie keine selektive Absorption zeigen.

Die Aufgabe ist nun, die pyrometrische Schwächung des Rauchglases, d. h. die Beziehung zwischen t_1 und t_2 für alle Temperaturen aus den optischen Daten zu bestimmen. Die Berechnung bietet prinzipiell keine Schwierigkeiten: Sind H , ε , φ bekannt, so sind auch H'' und \bar{H}' gegeben, wobei allerdings wegen des empirischen Charakters der Abhängigkeit der Größen φ , ε , ρ von der Wellenlänge langwierige Summationen an Stelle der Integrationen auszuführen sind. Für die Durchrechnung hat sich folgender Weg als praktisch erwiesen: Nachdem die integralen Helligkeiten \bar{H}' für eine Reihe von Temperaturen t_1 berechnet sind, bildet man die Helligkeitsverhältnisse $V' = \frac{\bar{H}'}{H_0}$ und

in gleicher Weise die zu t_2 gehörigen Werte \bar{H}'' und $V'' = \frac{\bar{H}''}{H_0'}$,

worin \bar{H}_0' und \bar{H}_0'' die zu einer festen Ausgangstemperatur t_0 ($= 1100^\circ$) gehörigen Werte von \bar{H}' und \bar{H}'' bedeuten. Setzt man jetzt unter Berücksichtigung der Formel (4) $\frac{\bar{H}''}{\bar{H}_0'} = V'$ und berechnet aus einer

Tabelle der V' in Abhängigkeit von t die Temperatur t_1 , so hat man den zu t_2 gehörigen Wert t_1 , also die gesuchte pyrometrische Schwächung des Rauchglases.

§ 3. Zahlenmäßige Ausführung der Rechnung. Geht man von der willkürlich gewählten Temperatur $t_0 = 1100^\circ$ aus und bezeichnet bei dieser Temperatur mit J_0 die Strahlungsintensität des schwarzen Körpers, mit $H_0 = J_0 \varphi$ seine Helligkeit, mit $H'_0 = H_0 \varepsilon$ seine Helligkeit nach Durchgang durch das Rotfilter, so erhält man die in Tabelle 1 für den Spektralbereich des Rotfilters F 4512 wiedergegebenen Werte. Die Größen J_0 ergeben sich aus der Wienschen Spektralgleichung, wobei ein Faktor 10^{-7} unterdrückt ist, da es sich lediglich um Relativwerte handelt. Die Größen φ für die spektrale Augenempfindlichkeit sind in folgender Weise gewonnen worden: Die

Formel von Goldhammer¹⁾ $\varphi = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda} e^{1 - \frac{\lambda_0}{\lambda}} \right)^m$ mit den Koeffizienten

$\lambda_0 = 0,555 \mu$ und $m = 170,5$, die sich den zahlreichen Beobachtungen schon ziemlich gut anschmiegt, wurde zunächst zugrunde gelegt und dann eine empirische Korrektion daran angebracht, die den verschiedenen, nicht ganz regellosen Abweichungen im äußersten Rot

¹⁾ Ann. d. Phys. (4) 16, 629, 1905.

gerecht wird. Die Durchlässigkeiten ε für das Rotfilter F 4512 sind mit dem Spektralphotometer nach König-Martens gemessen. Man erhält mit ihnen die Größen H'_0 und durch Summation dieser H'_0 , sowie der nicht in der Tabelle wiedergegebenen Werte H'_0/λ die wirksamen Wellenlängen des Rotfilters bei 1100° nach Foote zu

$$\lambda'_0 = \frac{\sum H'_0}{\sum \frac{H'_0}{\lambda}} = 0,6517 \mu. \text{ Von den untersuchten Rauchgläsern wurden}$$

zwei Gruppen gebildet: Gruppe A umfaßte Filter aus dem Jenaer Glas F 3815 und Gruppe B solche aus Jenaer Glas F 7839. Die Durchlässigkeiten q_A und q_B wurden ebenfalls mit dem Königschen Photometer bestimmt. Die in Tabelle 1 wiedergegebenen und zur Rechnung benutzten Werte sind Mittelwerte für zwei genauer untersuchte Gläser jeder Gruppe. Wie aus den Zahlen ersichtlich ist, unterscheiden sich die beiden Rauchgläser A und B ziemlich stark voneinander, und zwar ist bei der Wellenlänge $\lambda = 0,656 \mu$ (H_α) bei A die Durchlässigkeit $q_A = 1,110 \cdot 10^{-2}$ und bei B $q_B = 10,885 \cdot 10^{-2}$, d. h. das Rauchglas A läßt etwa 1 Proz. und B etwa 11 Proz. hindurch.

Tabelle 1. Berechnung der spektralen Helligkeiten H_0 , H'_0 und H''_0 für die Temperatur $t_0 = 1100^\circ \text{C}$.

λ μ	J_0	φ	H_0	Rotfilter F 4512		Rotfilter F 4512			
						+ Rauchglas A (F 3815)		+ Rauchglas B (F 7839)	
				ε	H'_0	q_A	H''_0	q_B	H''_0
0,600	3,724	62,31	10^{-2}	2,321	0	0	0,61 ₅ 10^{-2}	8,84 ₀ 10^{-2}	0.10 ⁻¹
610	4,558	49,00		2,233	1,2	2,68	0,67 ₆	9,30 ₀	2,49
620	5,534	36,49		2,019	7,5	15,14	0,73 ₂	9,55 ₀	14,46
630	6,669	25,66		1,711	23,8 ₅	40,81	0,80 ₆	9,94 ₅	40,59
640	7,981	16,95		1,353	59,1 ₅	80,03	0,87 ₅	10,28 ₀	82,27
0,650	9,487	10,42		0,988	81,8	80,82	1,00 ₀	10,65 ₅	86,11
660	11,205	5,90		0,6611	87,9 ₅	58,14	1,17 ₄	11,02 ₀	64,07
670	13,152	3,05		0,4011	89,6	35,94	1,43 ₉	11,44 ₅	41,13
680	15,350	1,47		0,2256	89,9	20,28	1,75 ₈	11,85 ₃	24,04
690	17,815	0,67		0,1195	89,6 ₅	10,71	2,18 ₄	12,19 ₀	13,06
0,700	20,569	0,30 ₆		0,0629	89,1	5,60	2,70 ₂	12,44 ₅	6,97
710	23,627	0,14 ₇		0,0347	88,5	3,07	3,13	12,71	3,90
720	27,008	0,07 ₂		0,0194	87,8	1,71	3,63	13,07	2,23
730	30,735	0,03 ₆		0,0111	87,0	0,96	4,08	13,36	1,28
				$\Sigma H'_0 = \bar{H}_0 = 355,89$		$\bar{H}_0 = 410,51 \cdot 10^{-2}$		382,60 10^{-1}	
				$\Sigma \frac{H'_0}{\lambda} = 546,07$		$\Sigma \frac{H''_0}{\lambda} = 701,52$		585,92	
Wirksame Grenzwellenlänge (nach Foote) bei $t_0 = 1100^\circ \text{C}$				$\lambda'_0 = 0,6517 \mu$		$\lambda''_0 = 0,6590 \mu$		0,6530 μ	
				$\log \bar{H}_0 = 2,5513$		$\lambda''_0 - \lambda'_0 = + 0,0073$		+ 0,0013	
						$\log \bar{H}_0 = 0,6133$		1,5827	
						$\log V_0 = -1,9380$		- 0,9686	

Aber auch der spektrale Verlauf der Durchlässigkeit (vgl. Fig. 1) ist wesentlich verschieden: Rauchglas *A* zeigt einen beträchtlichen Anstieg im Rot, während er bei *B* viel geringer ist. Aus den Durchlässigkeiten ϱ_A und ϱ_B wurden dann die Helligkeiten H''_0 für die zwei Gläser gewonnen. Aus der Summation ergibt sich wieder die wirksame Wellenlänge nach Foote λ''_0 , die wie ersichtlich ist, bei Rauchglas *A* eine Verschiebung um $0,0073\mu$ gegen λ'_0 erleidet, während sie bei *B* fast unverändert geblieben ist.

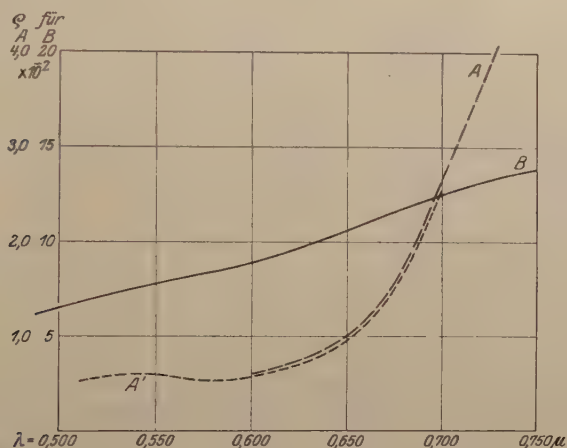


Fig. 1. Spektrale Durchlässigkeit der Rauchgläser *A* und *B*.

Rauchglas *A* (F 3815) $\left\{ \begin{array}{l} \varrho_A \text{ Mittelwerte aus Messungen an zwei Gläsern Ra}_1 \text{ und Ra}_2 \text{ ---} \\ \varrho'_A \text{ Werte für ein drittes Glas, bei dem die Messungen weiter} \\ \text{ins Gebiet der kurzen Wellen ausgedehnt werden} \text{ ----} \end{array} \right.$
 Rauchglas *B* (F 7839) ϱ_B Mittelwerte aus Messungen an zwei Gläsern Rb₁ und Rb₂ ———

Für die weitere Berechnung wurden nun in gleicher Weise wie für 1100° noch für eine Reihe anderer Temperaturen die Werte \bar{H}' und \bar{H}'' ermittelt und die Logarithmen der Helligkeitsverhältnisse $\log \frac{\bar{H}'}{\bar{H}_0}$ und $\log \frac{\bar{H}''}{\bar{H}_0}$ gebildet (Tabelle 2). Die Temperatur t_1 würde sich nun ergeben, indem man die zu diesen $\log \frac{\bar{H}''}{\bar{H}_0}$ gehörigen t -Werte aus der Tabelle für F 4512 interpoliert. Da diese Interpolation aber bei dem starken Gange der $\log \frac{\bar{H}'}{\bar{H}_0}$ umständlich sein würde, interpoliert man besser die wirksamen Wellenlängen λ' , die sich nur sehr wenig und nahezu linear ändern aus einer Tabelle, die die λ' in Ab-

hängigkeit von $\log \frac{\bar{H}'}{H_0}$ darstellt, und berechnet direkt t_1 aus der Formel $\tau = \frac{-\lambda'}{M \cdot c} \cdot \log \frac{\bar{H}''}{H_0}$. Die so gefundenen Werte enthält Tab. 3.

Tabelle 2.

t °C	Rotfilter F 4512		Rotfilter F 4512			
			+ Rauchglas A (F 3815)		+ Rauchglas B (F 7839)	
	λ'	$\log \frac{\bar{H}'}{H_0}$	λ''	$\log \frac{\bar{H}''}{H_0}$	λ''	$\log \frac{\bar{H}''}{H_0}$
800	0,6530	-1,9368	0,6607	-3,8517	0,6544	-2,9012
1100	$\lambda'_0 = 0,6517$	0	$\lambda''_0 = 0,6590$	-1,9380	$\lambda''_0 = 0,6530$	-0,9686
1400	0,6509	+1,2461	0,6579	-0,7053	0,6522	+0,2751
1700	0,6504	+2,1150	0,6571	+0,1549	0,6516	+1,1424
2000	0,6500	+2,7553	0,6566	+0,7891	0,6512	+1,7816
3000	0,6493	+4,0443	0,6556	+2,0665	0,6504	+3,0683
4000	0,6489	+4,7310	0,6551	+2,7473	0,6500	+3,7539

Damit ist unsere Aufgabe praktisch gelöst. Wie man sieht, zeigt die Größe $\tau = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$ bei dem Rauchglas B keinen Gang, wohl aber bei A.

Um die Größe dieses Ganges beurteilen zu können, ist in Tabelle 3 in den letzten beiden Spalten der Faktor δt_2 in Graden angegeben,

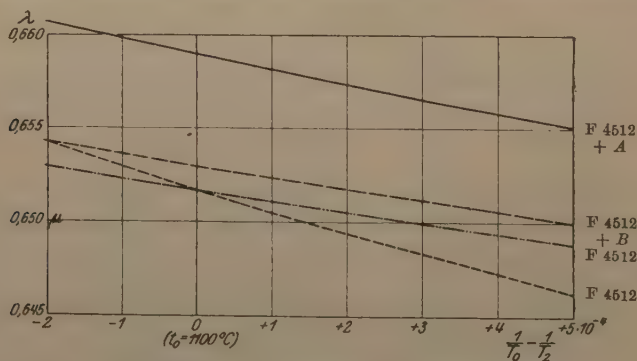


Fig. 2. Wirksame Wellenlänge in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur der anvisierten Lichtquelle.

.....	Rotfilter F 4512	} Mittlere wirksame Wellenlänge zwischen $t_0 = 1100^\circ$ und t
————	" " + Rauchglas A (F 3815)	
-----	" " + Rauchglas B (F 7835)	
.....	" " Wirksame Grenzwellenlänge bei t (nach Foote).	

der gemacht wird, wenn man mit der konstanten pyrometrischen Schwächung bei 1100° rechnen würde. Dieser Fehler steigt also bei Rauchglas A auf 55° bei 4000° .

Tabelle 3.

Temp. d. anvisierten Strahlung		$\tau'' = \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_2}$	Rauchglas A (F 3815)		Rauchglas B (F 7839)		A	B
t_2 °C	$\frac{1}{T_2}$		$\tau'' - \tau' = \tau$	t_1 °C	$\tau'' - \tau' = \tau$	t_1 °C	δt_2 °C	δt_2 °C
800	$9,319 \cdot 10^{-4}$	$-2,036 \cdot 10^{-4}$	$2,022 \cdot 10^{-4}$	609	$1,018 \cdot 10^{-4}$	694	+ 2	} 0
1100	7,283	0	2,038	800	1,017	932	0	
1400	5,977	+ 1,306	2,047	973	1,017	1157	- 2	
1700	5,068	+ 2,215	2,052	1131	1,018	1370	- 6	
2000	4,399	+ 2,884	2,056	1276	1,018	1573	-10	
3000	3,055	+ 4,228	2,064	1680	1,018	2182	-28	
4000	2,340	+ 4,943	2,068	1996	1,018	2705	-55	

§ 4. II. Methode der Berechnung. Die im vorangegangenen befolgte erste Methode führt zwar einwandfrei zu einer verhältnismäßig einfachen zahlenmäßigen Berechnung der pyrometrischen Schwächung aus den optischen Daten; sie ist aber insofern unbefriedigend, als sie keinen rechten Einblick gewährt in die eigentliche Ursache für die Änderung der Größe τ . Es sei deshalb noch eine zweite Methode der Berechnung angegeben, die zwar zu dem gleichen Ergebnis führt, aber zum vollen Verständnis der Erscheinung dadurch wesentlich beiträgt, daß sie den Zusammenhang mit den wirksamen Wellenlängen der in Betracht kommenden Strahlungen aufdeckt.

Gehen wir zunächst von der Annahme aus, daß die wirksamen Wellenlängen λ' und λ'' der durch das Rotfilter allein und der durch das Filter und das Rauchglas gegangenen Strahlung konstant und gleich λ'_0 sind, so gilt, wenn wir durch den Index c diese Konstanz zum Ausdruck bringen:

$$\log V'_c = \frac{Mc}{\lambda'_0} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T'} \right) = \frac{Mc}{\lambda'_0} \tau'_c \quad (5)$$

und

$$\log V''_c = \frac{Mc}{\lambda'_0} \left(\frac{1}{T'_0} - \frac{1}{T''} \right).$$

In einem Kurvenblatt (Fig. 3) mit der Abszisse $\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}$ und der Ordinate $\log V$ wird dann $\log V'_c$ durch eine Gerade durch den Koordinatenanfang und $\log V''_c$ durch eine dazu parallele Gerade durch den Punkt $1/T'_0$ auf der Abszissenachse dargestellt. Da es nun zweckmäßig ist, in allen Fällen von der Helligkeitsverteilung des schwarzen Körpers bei einer festen Temperatur $t_0 = 1100^\circ$ auszugehen, verfolgen wir die Gerade für $\log V''_c$ bis zu ihrem Schnittpunkt P mit der durch den Anfangspunkt $1/T_0$ gehenden Ordinate und rechnen alle Helligkeitsverhältnisse des Rauchglases von diesem Punkte aus. Um dies

in Formeln auszudrücken, führen wir das neue Helligkeitsverhältnis

$U'' = \frac{H''}{H'_0}$ ein, das mit V'' verbunden ist durch die Beziehung

$$\log U'' = \log V'' - \log V_0,$$

wobei

$$V_0 = \frac{H'_0}{H'_0}$$

und

$$-\log V_0 = \frac{Mc}{\lambda'_0} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T'_0} \right) = \frac{Mc}{\lambda'_0} \tau_0 \quad (6)$$

ist. Daraus folgt dann

$$\log U'' = \frac{Mc}{\lambda'_0} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T''} \right) = \frac{Mc}{\lambda'_0} \tau''.$$

Bezeichnen wir τ als die „pyrometrische Schwächung“ des Rauchglases, so ist also $\tau_0 = \tau'_c - \tau'_c$, in unserer Darstellung der konstante horizontale Abstand der beiden Parallelen für $\log U''$ und $\log V'_c$, die

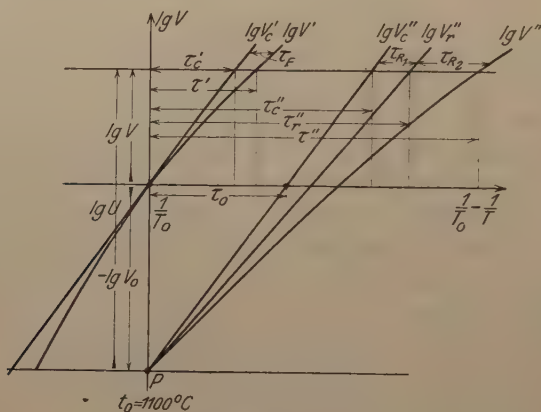


Fig. 3.

konstante pyrometrische Schwächung eines Rauchglases in einem so engen Spektralbereich, daß die wirksame Wellenlänge des Rotfilters weder eine Verschiebung durch Hinzufügen des Rauchglases noch durch die Änderung der Temperatur der Strahlung erfährt.

Lassen wir nun die erste Einschränkung fallen und nehmen wir an, daß die wirksame Wellenlänge des Filters λ'_0 durch Hinzufügen des Rauchglases um einen bestimmten konstanten Betrag verschoben wird, so daß sie den Wert λ''_0 annimmt, so wird die Kurve $\log U''$ nach wie vor eine Gerade durch den Schnittpunkt P mit der Nullpunktsordinate sein, die aber eine andere Neigung gegen die Abszissen-

achse hat. Bringen wir die neue Konstanz der Wellenlänge durch den Index r zum Ausdruck, so wird

$$\log U'' = \frac{Mc}{\lambda''} \tau''.$$

Berücksichtigen wir endlich noch die Änderung der Wellenlänge durch die Änderung der Temperatur der eintretenden Strahlung, so werden die beiden Kurven für $\log V'$ und $\log U''$ einen, der geringen Änderung von λ entsprechend, nur wenig von den Geraden $\log V'_c$ und $\log U''_c$ abweichenden Verlauf zeigen.

Die gesuchte pyrometrische Lichtschwächung ergibt sich nunmehr als horizontaler Abstand dieser beiden Kurven zu

$$\tau = \tau'' - \tau' = \tau_0 - \tau_F + \tau_{R_1} + \tau_{R_2}, \quad (7)$$

wenn wir mit τ_F die Änderung von τ beim Rotfilter und mit τ_{R_1} und τ_{R_2} die beiden Änderungen beim Rauchglase bezeichnen. Die Größen τ stehen nun in folgenden einfachen Beziehungen zu den wirksamen Wellenlängen: Es ist

$$\tau_F = \tau' - \tau'_c = (\lambda' - \lambda'_0) \frac{\log V'_{t_1}}{Mc} = \frac{\lambda' - \lambda'_0}{\lambda'} \tau'_c \quad (7a)$$

und analog

$$\tau_{R_1} = \tau''_r - \tau''_c = \frac{\lambda''_0 - \lambda'_0}{\lambda''} \cdot \tau''_c, \quad (7b)$$

$$\tau_{R_2} = \tau'' - \tau''_r = \frac{\lambda'' - \lambda''_0}{\lambda''} \cdot \tau''_c, \quad (7c)$$

also

$$\tau = \tau_0 - \frac{\delta \lambda'_t}{\lambda'} \cdot \tau'_c + \frac{\delta \lambda''_r}{\lambda''} \cdot \tau''_c + \frac{\delta \lambda''_t}{\lambda''} \cdot \tau''_c,$$

wobei $\delta \lambda'_t = \lambda' - \lambda'_0$ die von der Temperatur abhängige Verschiebung der Wellenlänge der Strahlung H' ,

$$\delta \lambda''_r = \lambda''_0 - \lambda'_0$$

die konstante und

$$\delta \lambda''_t = \lambda'' - \lambda''_0$$

die von der Temperatur abhängige Verschiebung der Wellenlänge der Strahlung H'' bedeutet. Setzt man noch für die Gesamtverschiebungen der beiden Strahlungen:

$$\delta \lambda' = \delta \lambda'_t \quad \text{und} \quad \delta \lambda'' = \delta \lambda''_r + \delta \lambda''_t,$$

so wird:

$$\tau = \tau_0 - \frac{\delta \lambda'}{\lambda'} \cdot \tau'_c + \frac{\delta \lambda''}{\lambda''} \cdot \tau''_c,$$

wobei

$$\tau_0 = - \frac{\lambda'_0}{Mc} \cdot \log V_0 = \frac{0,6517}{0,4343 \cdot 14\,300} \log V_0 = 1,0494 \cdot 10^{-4} \cdot \log V_0$$

und
 $\log V_0 = \log \frac{\overline{H}''}{H'_0}$ für $t_0 = 1100^\circ$, d. h. $= \log \frac{\overline{H}_0''}{H'_0}$ (vgl. Tab. 1 und 2)
 bedeutet.

§ 5. Zahlenmäßige Ausrechnung nach Methode II und experimentelle Bestätigung. Die Methode II verspricht einen besonders deutlichen Einblick in die Erscheinung bei dem Rauchglas zu geben, bei dem ein merklicher Gang der pyrometrischen Schwächung mit der Temperatur vorhanden ist. Es sei deshalb zunächst das Ergebnis der Durchrechnung des Rauchglases A in der Tabelle 4 und in graphischer Darstellung in Fig. 4 wiedergegeben. Dabei ist in der Tabelle die gesamte pyrometrische Lichtschwächung τ sowie die vier Summanden, aus denen sie sich zusammensetzt: die Konstante τ_0

$$\tau_0 = 2,0336 \cdot 10^{-4}$$

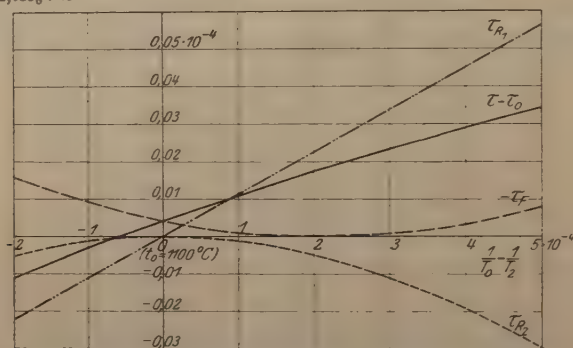


Fig. 4. Pyrometrische Schwächung des Rauchglases A (F 3815) in Verbindung mit dem Rotfilter F 4512.

und die drei Variablen τ_F , τ_{R_1} und τ_{R_2} mitgeteilt, in den Kurven jedoch nur der variable Betrag, der zu τ_0 hinzutritt, als Funktion der reziproken absoluten Temperatur der Lichtquelle, gezählt von $\frac{1}{T_0}$ aus, also als Funktion von $\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_2}$ eingetragen. Man erkennt, daß die Verschiebung der wirksamen Wellenlänge in der anvisierten Strahlung nach Rot infolge der größeren Durchlässigkeit des Rauchglases in diesem Gebiete, die ihren Ausdruck findet in der fast völlig linearen Größe τ_{R_1} , einen verhältnismäßig starken Anstieg von τ bedingt. Dieser Anstieg wird aber zu etwa einem Drittel kompensiert durch die Summe der beiden Größen $-\tau_F$ und τ_{R_2} , die bedingt ist durch die Verschiebung der wirksamen Wellenlänge der geschwächten Strahlung gegenüber der ungeschwächten Strahlung infolge ihrer höheren Temperatur

Tabelle 4.

Temperatur der anvisierten Strahlung		Rotfilter F 4512 + Rauchglas A (F 3815)				
t_2 °C	$\tau'' = \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_2}$	τ_0	$-\tau_F$	$+\tau_{R_1}$	$+\tau_{R_2}$	τ
800	$-2,036 \cdot 10^{-4}$	$\left. \begin{array}{c} + \\ + \\ + \\ + \\ + \\ + \\ + \end{array} \right\} 2,033_6$	$+0,016_3$	$-0,022_6$	$-0,005_4$	$2,022 \cdot 10^{-4}$
1100	0		$+0,004_0$	0	0	2,038
1400	$+1,306$		$+0,000_7$	$+0,014_6$	$-0,002_4$	2,047
1700	$+2,215$		$+0,000_1$	$+0,024_8$	$-0,006_8$	2,052
2000	$+2,884$		$+0,000_3$	$+0,032_8$	$-0,010_3$	2,056
3000	$+4,228$		$+0,004_4$	$+0,047_4$	$-0,021_6$	2,064
4000	$+4,948$		$+0,007_6$	$+0,055_4$	$-0,029_0$	2,068
$\tau_0 = -\frac{\lambda'_0}{Mc} \cdot \log V_0 \left\{ \begin{array}{l} \frac{\lambda'_0}{Mc} = 1,0494 \cdot 10^{-4} \\ \log V_0 = -1,9380 \end{array} \right.$						

nach Gelb. Die Richtigkeit der Rechnung findet ihre Bestätigung in der vollkommenen Übereinstimmung der beiden nach Methode I und II gewonnenen Wertereihen (Tabelle 4, Spalte 7 und Tabelle 3, Spalte 4).

Es fragt sich nun, ob mit diesen auf rein optischem Wege berechneten Werten die pyrometrischen Messungen im Einklang sind. Um dies zu entscheiden, wurden zwei Rauchgläser R_{a_1} und R_{a_2} vom Typus A, die beide auf ihre spektrale Durchlässigkeit untersucht waren und deren mittlere Durchlässigkeit die der vorigen Berechnung zugrunde gelegten Werte q_A in Tabelle 1, Spalte 7 ergaben, in folgender Weise pyrometrisch untersucht: Vor dem schwarzen Körper wurde bei 1400° mit dem Glühfadenpyrometer, einmal mit Rauchglas und dann mit einem rotierenden Sektor von der Öffnung $1/100$, dessen Schwächung der des Rauchglases fast gleichkam, und endlich mit dem Spektralphotometer nach König-Martens beobachtet. Dann wurde der schwarze Körper auf die Temperatur eingestellt, die sich bei der vorigen Beobachtung mit Rauchglas ergeben hatte (etwa 970°) und mit Glühfadenpyrometer und Spektralphotometer die Beobachtung wiederholt. Die Messungen mit dem Spektralphotometer, die im Rot ($\lambda = 0,656 \mu$) und Gelb ($\lambda = 0,589 \mu$) ausgeführt wurden, dienten zur genauen Bestimmung der oberen und unteren Temperatur t_1 und t_2 , also der Größe $\tau'' - \tau' = \tau = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$, die einer gegebenen Lampenstromstärke i entspricht. Aus den nahe dabeiliegenden Einstellungen i_S und i_R bei Einschaltung des Sektors oder des Rauchglases konnten dann die diesen entsprechenden Werte für τ aus den Differenzen der Stromstärken und dem bekannten Gradienten der

Glühlampenstromstärke $\delta i / \delta t = 4,59 \cdot 10^{-4}$ Amp. berechnet werden. Bei zwei Beobachtungsreihen I und II ergab sich nun folgendes:

Mit dem Spektralphotometer

	t_2	t_1	$\tau = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$
Reihe I Rot	1399,4 ⁰	970,0 ⁰	
„ I Gelb.	1399,5	971,7	
	1399,5 ⁰	970,8 ⁰	2,060 ₀ · 10 ⁻⁴
Reihe II Rot	1400,1 ⁰	969,3 ⁰	
„ II Gelb	1399,9	972,1	
	1400,0 ⁰	970,7 ⁰	<u>2,063₄</u>
			2,061 ₇ · 10 ⁻⁴

Mit dem Glühfadenpyrometer

	Mittel aus I und II		
bei t_1 ohne Schwächung	$i = 0,4636$ Amp.	(970,7 ⁰)	(2,061 ₇ · 10 ⁻⁴)
bei t_2 { mit Sektor $1/100$	$i_S = 0,4611$ „	965,3	2,097 ₁
mit R_{a_1}	$i_R = 0,4661$ „	976,1	2,026 ₃
mit R_{a_2}	$i_E = 0,4650$ „	974,5	2,037 ₆

Vergleicht man die so gefundenen pyrometrischen Schwächungen mit den aus den optischen Daten berechneten, so ergibt sich:

	τ_{pyr}	τ_{opt}	$\Delta \tau_{pyr} - \tau_{opt}$
für den Sektor $1/100$	2,097	2,098	— 0,001 · 10 ⁻⁴
„ das Rauchglas R_{a_1}	2,026	2,041	— 0,015
„ „ „ R_{a_2}	2,038	2,051	— 0,013

Hierin ist für den Sektor ein Wert eingesetzt worden, der später (in § 6) näher begründet wird. Die für die beiden Rauchgläser angegebenen Werte ergaben sich aus den Einzelwerten der Durchlässigkeiten; ihr Mittel stimmt, wie es sein muß, mit dem in Tabelle 3 bei 1400° angegebenen Wert überein. Zur Beurteilung der Größe der Abweichungen diene folgende Überlegung: Der Fehler von τ hängt von dem Fehler in t_1 und t_2 in folgender Weise ab: Es ist

$$\delta \tau = -\frac{\delta T_1}{T_1^2} + \frac{\delta T_2}{T_2^2},$$

für die gegebenen Temperaturen also:

$$= -3,6 \cdot 10^{-7} \delta T_1 + 6,5 \cdot 10^{-7} \delta T_2.$$

Ein Fehler von $\delta T = 1^\circ$, bei der oberen und unteren Temperatur in entgegengesetztem Sinne, ruft also schon einen Fehler von $\delta \tau = 0,011 \cdot 10^{-4}$, d. h. von einem Betrage hervor, der dem bei R_{a_1} und R_{a_2} beobachteten fast entspricht. Da die Genauigkeit der

Messungen mit dem Glühfadenpyrometer auf etwa 2° zu veranschlagen ist, steht also der pyrometrisch gemessene Wert in vollkommener Übereinstimmung mit dem optisch errechneten.

Bei einer größeren Reihe von Beobachtungen aus Anlaß der Prüfung einer Serie von Rauchgläsern stellte sich jedoch auffallenderweise heraus, daß stets Abweichungen von nahezu demselben Betrage in gleichem Sinne auftraten, was darauf hindeutete, daß noch ein sehr kleiner systematischer Fehler vorhanden sein müsse. Es ist nun sehr bemerkenswert, daß sich auch dieser noch nach genauer Durchmusterung aller der Rechnung zugrunde liegenden Daten auffinden ließ. Bei der Bestimmung der spektralen Durchlässigkeit der Rauchgläser am Spektralphotometer war mit einer Spaltbreite von 0,4 mm und mehr gearbeitet worden. Bei dieser Spaltbreite ist aber an den gemessenen Durchlässigkeiten eine kleine Korrektur anzubringen, die dadurch zustande kommt, daß die wirksame Wellenlänge bei der geschwächten Strahlung etwas von der eingestellten verschieden ist. Eine genaue Durchrechnung im Gebiete der größten Durchlässigkeit ($\lambda = 0,656 \mu$) ergab, daß die gemessenen Werte um etwa 2,5 Proz. zu verkleinern sind. Der Wert von τ ist infolge dieser Korrektur um $0,011_3 \cdot 10^{-4}$ kleiner anzusetzen. Damit ist auch der letzte unscheinbare Rest einer Differenz zwischen den optisch und pyrometrisch ermittelten Werten der Rauchglasschwächung verschwunden.

Über das Rauchglas B mögen nunmehr folgende kurze Angaben genügen: Die pyrometrische Schwächung, berechnet nach Methode I, ist bereits in Tabelle 3 wiedergegeben. Nach Methode II ergeben sich folgende Werte für τ_0 , τ_F , τ_{R_1} und τ_{R_2} :

Tabelle 5.

Temperatur der anvisierten Strahlung		Rotfilter F 4512 + Rauchglas B (F 7839)				
t_2 °C	$\tau'' = \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_2}$	τ_0	$-\tau_F$	$+\tau_{R_1}$	$+\tau_{R_2}$	τ
800	$-2,036 \cdot 10^{-4}$	1,016 ₄	+ 0,009 ₁	- 0,004 ₀	- 0,004 ₁	1,017 · 10 ⁻⁴
1100	0		+ 0,001 ₀	0	0	1,017
1400	+ 1,306		+ 0,000 ₃	+ 0,002 ₆	- 0,001 ₈	1,017
1700	+ 2,215		+ 0,001 ₅	+ 0,004 ₄	- 0,004 ₃	1,018
2000	+ 2,884		+ 0,003 ₃	+ 0,005 ₃	- 0,007 ₉	1,018
3000	+ 4,228		+ 0,009 ₄	+ 0,008 ₄	- 0,016 ₇	1,018
4000	+ 4,943		+ 0,013 ₈	+ 0,009 ₉	- 0,022 ₅	1,018
$\tau_0 = -\frac{\lambda'_0}{Mc} \cdot \lg V_0$		$\begin{cases} \frac{\lambda'_0}{Mc} = 1,0494 \cdot 10^{-4}, \\ \lg V_0 = -0,9686. \end{cases}$				

Der Verlauf der Einzelwerte zeigt hier folgende sehr bemerkenswerte Eigentümlichkeit: Der geringe Zuwachs an Durchlässigkeit im Rot bedingt eine geringe Verschiebung der wirksamen Wellenlänge nach Rot und damit einen geringen Anstieg der Größe τ , der aber sehr genau kompensiert wird durch die beiden anderen Summanden $-\tau_F$ und $+\tau_{R_2}$, die bedingt sind durch die Farbdifferenz zwischen der geschwächten und der ungeschwächten Strahlung. Man wird also dieses Rauchglas *B* trotz seiner nicht völlig gleichmäßigen spektralen Durchlässigkeit, oder vielmehr gerade wegen dieser Eigenschaft in Verbindung mit dem Rotfilter F 4512 als hervorragend geeignet für pyrometrische Zwecke bezeichnen müssen. Eine pyrometrische

$$\tau_0 = 1,016_4 \cdot 10^{-4}$$

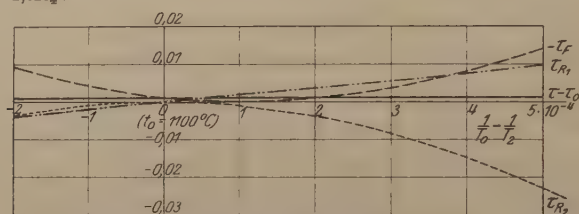


Fig. 5. Pyrometrische Schwächung des Rauchglases *B* (F 7839) in Verbindung mit dem Rotfilter F 4512.

Untersuchung des Rauchglases *B* in ähnlicher Weise wie *A* hat ebenfalls eine vollkommene Übereinstimmung zwischen den optischen und pyrometrischen Schwächungswerten ergeben.

Von einer Untersuchung der Abhängigkeit der Schwächung von der Temperatur wurde Abstand genommen, da es aussichtslos erschien, die geringen zu erwartenden Gänge experimentell zu erfassen. Immerhin wäre es ja aber auch von Interesse, festzustellen, ob die berechnete Konstanz in weiteren Temperaturgebieten besteht, indessen wären dazu verhältnismäßig sehr genaue Temperaturmessungen bei etwa 2000° erforderlich, für die zurzeit noch eine geeignete Strahlungsquelle fehlt.

§ 6. Die pyrometrische Schwächung des rotierenden Sektors. Die vorangegangene Analyse der pyrometrischen Schwächung der Rauchgläser zeigte, daß der Gang der Größe τ im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt ist: 1. die Verschiebung der wirksamen Wellenlänge durch selektive Durchlässigkeit des schwächenden Rauchglases und 2. den Farbunterschied zwischen der geschwächten Strahlung und der ungeschwächten infolge der anderen spektralen Zusammensetzung der höher temperierten Strahlung. Dabei zeigte sich, daß die erhöhte Durchlässigkeit der Rauchgläser im Rot für die

Konstanz der Schwächung günstig ist, da sie dem Einfluß des zweiten Faktors entgegenwirkt. Bei einer rein neutralen Schwächung müßte also dieser zweite Faktor voll zur Geltung kommen. Dies legte es nahe, die pyrometrische Schwächung eines rotierenden Sektors in Abhängigkeit von der Temperatur besonders zu untersuchen. Im Prinzip ist diese Untersuchung bereits erledigt: Da nämlich die wirk-
same Wellenlänge durch die Schwächung selbst nicht verschoben wird, ist τ_{R_1} überall = 0 zu setzen. Dagegen bedingt die nach wie vor bestehende Farbdifferenz zwischen geschwächter und ungeschwächter Strahlung das Auftreten der beiden Größen τ_F und τ_{R_2} , von denen wir die letztere jetzt mit τ_R bezeichnen wollen. Die Gesamtschwächung wird also

$$\tau_S = \tau_0 - \tau_F + \tau_R.$$

Die Durchrechnung nach Methode II ergibt für den $1/100$ -Sektor die folgenden Werte:

t_2 °C	τ_0	$-\tau_F$	$+\tau_R$	τ_S	δt_2
1100	} $+ 2,098_7$ }	$+ 0,004_3$	0	$2,108_1 \cdot 10^{-4}$	$- 1^0$
1400		$+ 0,000_7$	$- 0,001_8$	2,097 ₉	0
1700		$+ 0,000_1$	$- 0,004_5$	2,094 ₃	$+ 2$
2000		$+ 0,000_7$	$- 0,007_5$	2,091 ₉	$+ 4$
3000		$+ 0,004_3$	$- 0,015_8$	2,087 ₂	$+ 12$
4000		$+ 0,007_5$	$- 0,021_5$	2,084 ₇	$+ 26$

worin $\tau_0 = -\frac{\lambda'_0}{Mc} \cdot \lg V_0 \left\{ \frac{\lambda'_0}{Mc} = 1,0494 \cdot 10^{-4} \lg V = -2. \right.$

Man erkennt also, daß auch die pyrometrische Schwächung des rotierenden Sektors einen Gang zeigt, und zwar ein schwaches Sinken mit steigender Temperatur der anvisierten Lichtquelle. Eine experimentelle Bestätigung hat der Wert bei 1400° bereits durch die Beobachtung erfahren, die bei der Untersuchung des Rauchglases A mitgeteilt war (S. 13). Um die Größe des Ganges beurteilen zu können, ist in der letzten Spalte der obigen Tabelle der Fehler in Graden angegeben, der gemacht wird, wenn ohne Rücksicht auf den hier berechneten Gang die obere Temperatur t_2 aus der geometrischen Schwächung $1/100$ und der wirksamen Wellenlänge λ'_0 des Rotfilters bei 1100°, also mit der konstanten Größe τ_0 statt mit τ_S berechnet wird. Dieser Fehler steigt bis auf 26° bei 4000°, dürfte also unter Umständen nicht ganz außer acht gelassen werden.

Für den praktischen Gebrauch von Sektoren beliebiger Öffnung läßt sich das Ergebnis noch in sehr einfacher Weise folgendermaßen allgemein darstellen:

Der variable Bestandteil der Größe τ_s setzt sich nämlich, da die wirksame Wellenlänge durch die Lichtschwächung nicht verschoben wird, also $\lambda'' = \lambda'$ ist, aus zwei Werten derselben Funktion τ_F für die obere und untere Temperatur zusammen. Denn es ist in diesem Fall (nach Formel 7a und b)

$$\tau_F = \frac{\lambda' - \lambda'_0}{\lambda'} \tau'_c = (\tau_F)_{\tau'},$$

$$\tau_{R_2} = \frac{\lambda'' - \lambda''_0}{\lambda''} \tau''_c = (\tau_F)_{\tau''},$$

wenn

$$\tau' = \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}$$

und

$$\tau'' = \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_2}$$

die zu der oberen und unteren Temperatur (T_2 und T_1) gehörigen Werte des Argumentes sind.

Nach dieser Feststellung ist es leicht, für jede beliebige Schwächung den variablen Bestandteil

$$\tau_R - \tau_F = (\tau_F)_{\tau''} - (\tau_F)_{\tau'} = \tau_s$$

anzugeben. Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle 6 wiedergegeben. Die graphische Darstellung in Fig. 6 zeigt, daß der Verlauf der pyrometrischen Schwächung τ_s des Sektors als Funktion der anvisierten Temperatur gegeben ist durch eine Schar von Kurven, die sehr nahe geradlinig sind und eine mit wachsender Schwächung zunehmende Neigung abwärts zeigen. Analytisch läßt sich dafür

Tabelle 6.

Temperatur der anvisierten Strahlung		τ_F	Optische Schwächung					
			1 : 1	8,93	79,8	722	6370	56 890
t_2	$\tau'' =$		Pyrometrische Schwächung $\tau_0 =$					
	$\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_2}$		0	1	2	3	4	$5 \cdot 10^{-4}$
°C			$\tau_s = (\tau_F)_{\tau''} - (\tau_F)_{\tau'}$					
616	$-4 \cdot 10^{-4}$	$-157 \cdot 10^{-8}$	$0 \cdot 10^{-8}$	$+91 \cdot 10^{-8}$				
700	-3	- 87	0	+70	$+161 \cdot 10^{-8}$			
804	-2	- 38	0	+49	+119	$+210 \cdot 10^{-8}$		
934	-1	- 9	0	+29	+ 78	+148	$+239 \cdot 10^{-8}$	
1100	0	0	0	+ 9	+ 38	+ 87	+157	$+248 \cdot 10^{-8}$
1319	+1	- 9	0	- 9	0	+ 29	+ 78	+148
1620	+2	- 37	0	-27	- 37	- 28	+ 2	+ 51
2062	+3	- 81	0	-45	- 72	- 81	- 72	- 43
2773	+4	-142	0	-61	-106	-183	-142	-138
4107	+5	-220	0	-78	-139	-183	-211	-220

folgende einfache Beziehung ableiten: Die Größe τ_F ist sehr genau darstellbar durch $\tau_F = c\tau^2 + d\tau$, worin $\begin{cases} c = -9,372 \\ d = +0,910 \end{cases}$ ist; folglich wird $\tau_S = (\tau_F)_\tau - (\tau_F)_{\tau-\tau_0} = \alpha + \beta\tau + \gamma\tau^2$, worin die Parameter α , β und γ reine Funktionen der pyrometrischen Sektorschwächung τ_0 sind und γ klein gegen α und β ist.

Betrachtet man die Kurven der Fig. 6 genauer, so sieht man, daß jede die Nulllinie in einem Punkte schneidet, der sehr nahe bei $\frac{\tau_0}{2}$, d. h. in der Mitte zwischen τ' und τ'' liegt. An dieser Stelle ist also die Schwächung gerade so groß, wie sie sich aus der Öffnung des Sektors und der wirksamen Wellenlänge des Rotfilters bei 1100°

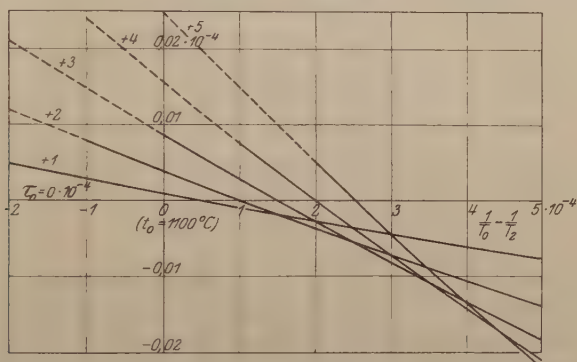


Fig. 6. Pyrometrische Schwächung des rotierenden Sektors verschiedener Öffnung in Verbindung mit dem Rotfilter F 4512.

berechnen würde. Der innere Grund dafür liegt darin, daß für $\tau = \frac{\tau_0}{2} (\tau_F)_\tau$ sehr nahe $= (\tau_F)_{\tau-\tau_0}$ wird. Dies muß aber bei dem fast linearen Verlaufe der wirksamen Wellenlängen im τ -Felde für jede Ausgangstemperatur zutreffen. Wir schließen deshalb: Bei der Messung mit dem rotierenden Sektor ist als wirksame Wellenlänge diejenige einzusetzen, die der Temperatur entspricht, die auf der $\frac{1}{T}$ -Skala in der Mitte zwischen der geschwächten und ungeschwächten Temperatur liegt, also um $\frac{\tau_0}{2}$ unterhalb der zu messenden Temperatur.

$\tau_0 = -\frac{\lambda_0}{Mc} \lg V$ ist die pyrometrische Schwächung des Sektors, V seine geometrische Öffnung. Für λ_0 genügt hier ein angenäherter Wert.

Dieser Satz gibt nun die Möglichkeit, jede Sektorenschwächung in einfachster Weise zu berechnen. Erforderlich dazu ist nur noch

die Kenntnis der wirksamen Wellenlängen des Rotfilters, und zwar nicht der bisher benutzten mittleren zwischen zwei Temperaturen, sondern der Grenzwerte bei den Temperaturen selbst. Diese sind für F 4512:

τ	λ	τ	λ
$-2 \cdot 10^{-4}$	0,654 25 μ	$+2 \cdot 10^{-4}$	0,649 38 μ
-1	0,652 94	$+3$	0,648 28
0	0,651 69	$+4$	0,647 22
$+1$	0,650 51	$+5$	0,646 17

(Vgl. Fig. 2.)

Soll z. B. die pyrometrische Schwächung des $\frac{1}{100}$ Sektors für $t_2 = 4000^\circ$ berechnet werden, so ergibt sich:

$$\tau' = 4,9430 \cdot 10^{-4},$$

$$\frac{\tau_0}{2} = 1,0494,$$

$$\tau_m = 3,8936$$

und aus obiger Tabelle durch Interpolation:

$$\lambda_m = 0,64733,$$

mithin

$$\tau_s = \lambda_m \frac{\log V}{Mc} = 2,0847 \cdot 10^{-4}$$

in genauer Übereinstimmung mit dem Wert auf S. 17.

Die Erkenntnis, daß im Rot des Filters F 4512 die rein neutrale Schwächung einen fast linearen Gang der Größe τ abwärts bewirkt, während eine Verschiebung der Wellenlänge durch selektive Durchlässigkeit des Rauchglases einen fast linearen Gang von τ in einer Richtung zur Folge hat, die von der Richtung abhängt, nach der die Wellenlänge verschoben wird, erlaubt folgende Schlüsse zu ziehen:

Für Rauchgläser, die im Rot benutzt werden sollen, ist im allgemeinen eine geringe Mehrdurchlässigkeit im Rot günstig. Für jede Durchlässigkeit des Glases gibt es einen bestimmten Grad der Selektivität, charakterisiert durch die Größe der Verschiebung der wirksamen Wellenlänge, der die pyrometrische Schwächung für alle Temperaturen konstant werden läßt. Es besteht damit die praktische Möglichkeit, durch Kombination zweier Rauchgläser von verschiedenen stark selektiver Eigenschaft, pyrometrische Lichtschwächungen zu schaffen, die völlig konstant, also sogar konstanter als der rotierende Sektor sind.

Jede Verschiebung der Wellenlänge in der geschwächten Strahlung nach der kurzwelligen Seite des Spektrums steigert jedoch den

schon der neutralen Schwächung zukommenden Gang der pyrometrischen Schwächung mit der Temperatur. Es sind deshalb Rauchgläser mit verminderter Durchlässigkeit im Rot ganz ungeeignet, es sei denn zur Kombination mit einem besonders stark rot durchlässigen Glase.

Es ist hiernach ganz besondere Vorsicht geboten bei pyrometrischen Messungen mit Lichtschwächungen jeder Art an nicht schwarzen Körpern, da hier infolge der Differenz zwischen der wahren und schwarzen Temperatur sehr bedeutende Fehler auftreten können. Indessen bedarf dieser Punkt, für dessen Aufklärung die vorliegende Arbeit die Grundlage bildet, noch näherer Untersuchung.

Zusammenfassung.

Bei der Verwendung von Lichtschwächungen zu optisch-pyrometrischen Messungen gilt in streng monochromatischem Licht von der Wellenlänge λ für Temperaturen, bis zu denen das Wiensche Gesetz als gültig angesehen werden kann:

$$-\log V = \frac{M \cdot c}{\lambda} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

wobei T_2 die ungeschwächte, T_1 die geschwächte (schwarze) absolute Temperatur der anvisierten Lichtquelle und V die Durchlässigkeit der Lichtschwächung für Licht von der Wellenlänge λ bedeuten. Definiert man als „pyrometrische Schwächung“

$$\tau = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1},$$

so ist τ eine konstante, d. h. von der Temperatur unabhängige Größe, die pyrometrisch aus T_1 und T_2 oder optisch aus λ und V bestimmt werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, wie sich die pyrometrische Schwächung von Rauchgläsern bei Benutzung am Glühfadenpyrometer nach Holborn und Kurlbaum aus der spektralen Durchlässigkeit des Rauchglases und des benutzten Okularfilters berechnen läßt, wenn das durch das Pyrometer tretende Licht nicht mehr monochromatisch ist, sondern einen endlichen Spektralbereich umfaßt. Die Rechnung wird durchgeführt für zwei Sorten von Jenaer Rauchgläsern: $A = F 3815$ und $B = F 7839$ in Verbindung mit dem Jenaer Rotfilter $F 4512$ als Okularglas. Von den Rauchgläsern ist die Durchlässigkeit für $\lambda = 0,656 \mu$ bei A : 1 Proz., bei B : 11 Proz.; bei beiden ist ein Anstieg nach Rot zu vorhanden, der jedoch bei A wesentlich größer ist als bei B .

Es zeigt sich, daß von 1100 bis 4000° C bei Rauchglas *A* die pyrometrische Schwächung τ mit steigender Temperatur um etwa 1,5 Proz. zunimmt, während sie bei *B* konstant ist. Die aus rein optischen Messungen berechneten Werte wurden bei 1400° als in Übereinstimmung gefunden mit den pyrometrisch gemessenen Werten.

Der Gang von τ erweist sich als wesentlich bedingt durch zwei Faktoren: 1. durch die Verschiebung der wirksamen Wellenlänge des hindurchgegangenen Lichtes infolge der selektiven Durchlässigkeit des schwächenden Glases; 2. durch die Verschiebung der Wellenlänge der geschwächten Strahlung gegenüber der ungeschwächten infolge der anderen spektralen Zusammensetzung der höher temperierten, sowie der Verschiebung der Wellenlänge beider Strahlungen infolge der Temperaturänderung der Strahlungsquelle.

Der erste Faktor bewirkt einen Gang von τ , dessen Richtung abhängt von der Richtung, nach der die wirksame Wellenlänge des Rotfilters durch Hinzutreten des Rauchglases verschoben wird. Im vorliegenden Falle tritt entsprechend dem Umstande, daß bei beiden Rauchgläsern die Durchlässigkeit nach Rot hin zunimmt, auch bei beiden ein Anstieg von τ mit steigender Temperatur ein. Der zweite Faktor, der auch bei völlig neutralen Schwächungen auftritt, bewirkt im untersuchten Rot stets ein Sinken von τ mit steigender Temperatur. Beide Faktoren kompensieren im vorliegenden Fall einander teilweise, bei Rauchglas *B* zufällig vollkommen. Es ergibt sich, daß für Messungen im Rot eine geringe Mehrdurchlässigkeit des Rauchglases nach Rot hin vorteilhaft ist; es besteht sogar die Möglichkeit, Rauchgläser zu konstruieren, deren pyrometrische Schwächung vollkommen konstant ist.

Besonders untersucht wird noch die pyrometrische Schwächung des rotierenden Sektors. Für sie ergibt sich eine vereinfachte Berechnung aus der geometrischen Öffnung des Sektors und der wirksamen Grenzwellenlänge für eine Temperatur.

Bei der Darstellung erwies sich als besonders übersichtlich die Verwendung von Diagrammen, bei denen die reziproken absoluten Temperaturen die Abszissen bilden. Die meisten Kurven: die für die wirksamen Wellenlängen, für die Logarithmen der Helligkeiten und die pyrometrischen Schwächungen, zeigten dabei einen nahezu linearen Verlauf.

Bremmung der α -Strahlen in Flüssigkeiten und Dämpfen.

Von K. Philipp in Berlin-Dahlem¹⁾.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1923.)

I. Einleitung.

H. Rausch von Trautenberg hat vor einiger Zeit in einer Arbeit in dieser Zeitschrift²⁾ das Bremsvermögen von Verbindungen untersucht und Abweichungen vom Braggschen Gesetz der Additivität festgestellt. Erschließt man z. B. aus den untersuchten Wasserstoffverbindungen das Bremsvermögen des H-Atoms dadurch, daß man vom Gesamtbremsvermögen des Moleküls das Bremsvermögen der anderen Komponenten abzieht, so erhält man aus organischen Verbindungen wie C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 und CH_4 den genauen Wert 0,187³⁾, während aus dem Bremsvermögen des H-Moleküls für das H-Atom der Wert $s = 0,200$ folgt. Für das Wassermolekül fanden Trautenberg und Philipp⁴⁾ ein Bremsvermögen $s = 1,53$, woraus für s_H sogar 0,27 folgt. Als Ursache dieses auffallend hohen Bremsvermögens vermutete H. Rausch von Trautenberg die Assoziation der Wassermoleküle. Ist diese Annahme richtig, muß sich für das Bremsvermögen des H-Atoms im überhitzten Wasserdampf der normale Wert ergeben. Außerdem ist natürlich der Beweis notwendig, daß der Aggregatzustand als solcher ohne Einfluß ist, d. h., daß nicht etwa jede Flüssigkeit ein stärkeres molekulares Bremsvermögen zeigt als dieselbe Verbindung im dampfförmigen Zustand. Es sind daher im folgenden zwei Arten von Verbindungen im flüssigen und dampfförmigen Zustand untersucht worden, und zwar 1. solche, die als Flüssigkeit Assoziation zeigen, wie Wasser und Alkohol, 2. solche, die normale Flüssigkeiten bilden, wie Benzol und Pyridin.

II. Messung des Bremsvermögens in Flüssigkeiten.

Die ersten Flüssigkeitsmessungen sind von W. Michl⁵⁾ nach einer photographischen Methode ausgeführt worden. Die gefundenen Werte

1) Gekürzte Göttinger Dissertation 1922.

2) ZS. f. Phys. 5, 396—403, 1921.

3) Die Bezeichnungen sind der Arbeit von H. Rausch von Trautenberg, ZS. f. Phys. 5, 396—403, 1921, entnommen, in der der Zusammenhang zwischen Reichweite und Bremsvermögen sehr übersichtlich dargestellt ist; um ein Bezugselement von definiertem Atomgewicht und Stellenzahl zu haben, wird als Normalsubstanz in jener Arbeit Sauerstoff von 760 mm Druck bei 15° C benutzt, was im folgenden auch stets geschehen ist.

4) ZS. f. Phys. 5, 406, 1921.

5) Wien. Ber. 123, 1965, 1914.

zeigen durchschnittlich 17 Proz. Abweichung von dem theoretisch¹⁾ nach dem additiven Gesetz berechneten Bremsvermögen. Diese Differenzen sollen nach Michl außerhalb der Versuchsfehler liegen. Einen Einfluß der Assoziation zeigen die von Michl gefundenen Werte nicht, wie die Tabelle 1 lehrt²⁾. Vielmehr haben alle Flüssigkeiten ein zu großes Bremsvermögen. Michl nahm an, daß dieses eine Folge der molekularen Konstitution der Flüssigkeiten überhaupt sei. Es ist jedoch

Tabelle 1.

Stoff	Formel	$s_{\text{theoret.}}$	s_{gemessen} n. Michl	Abweichung Proz.	Bemerkungen
Wasser	H_2O	1,37 ₄	1,70	+ 23,5	assoziiert
Alkohol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	3,85	4,76	+ 23,5	"
Glycerin	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	7,08 ₈	7,95	+ 12	"
Anilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	7,43	8,37	+ 12,5	"
Benzol	C_6H_6	6,30 ₆	7,40	+ 17	nicht assoz.
Chloroform	CHCl_3	6,33	7,45	+ 17,5	"
Äthyläther	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	6,32 ₆	7,25	+ 14,5	"
Schwefelkohlenstoff	CS_2	4,20	4,95	+ 17,5	"

möglich, daß entgegen der Michlschen Ansicht die photographische Methode allgemein zu große Werte liefert. Daher ist es von großem Interesse, auf einem anderen Wege das Bremsvermögen von Flüssigkeiten zu bestimmen. Es ist hierzu das von H. Rausch von Traubenberg und K. Philipp³⁾ angegebene Verfahren weiter ausgearbeitet und seine Anwendungsmöglichkeit dargelegt worden.

A. Versuchsanordnung.

Die Anordnung wird durch Fig. 1 schematisch dargestellt. Sie ist im Prinzip die gleiche geblieben, wie sie in der vorstehend erwähnten Arbeit beschrieben ist. Ein Strahler befindet sich direkt in der Flüssigkeit. Durch Heben und Senken der Flüssigkeitsschicht stellt man auf Verschwinden der Szintillationen ein, die man auf einem dicht über der Oberfläche befindlichen Zinksulfidschirm beobachten kann. Die drei kommunizierenden Glasgefäße B , G_1 , G_2 haben eine Höhe von 4 cm und einen Durchmesser von 2 cm. Das Beobachtungsgefäß ist vorn und hinten in einer Breite von etwa 1 cm abgeschliffen und durch zwei planparallele Glasplatten wieder verschlossen. In ihm befindet sich ein Glasdorn, der ein Glasröhrchen zur Befestigung des

¹⁾ Wegen der Berechnung des theoretischen Wertes siehe S. 35.

²⁾ Die Michlschen Werte sind durch Multiplikation mit dem Faktor $\frac{3,79}{4}$ auf das Sauerstoffatom als Einheit umgerechnet worden.

³⁾ ZS. f. Phys. 5, 404—406, 1921.

Strahlers trägt. Der Strahler besteht aus einem 1 mm starken und 1 cm langen Platinnagel, dessen Kopf die Krümmung einer Kugel von 4,5 mm Durchmesser hat. Diese Krümmung ist für die Beobachtung der Szintillationen am günstigsten. Zwecks besserer Fokussierung des Mikroskops ist die Vorderseite abgeschliffen. Ferner ist zur Erlangung eines guten optischen Bildes die Schwärzung der Strahlerkuppe notwendig. Der Strahler ist daher mit Platinschwarz überzogen. Der Platinstift wird durch Aktivieren in Ra-Emanation zu einem RaC- α -Strahler gemacht. Die α -Strahlen dringen durch die Flüssigkeitsschicht und fallen auf den Sidotschirm, der zweckmäßig möglichst dicht über der Flüssigkeitsoberfläche befestigt ist. Bei einem größeren Abstände als 1 mm divergieren die von der Kuppe nach allen Seiten ausgehenden α -Strahlen zu stark. Man kann jedoch genau auf Verschwinden der Szintillationen nur einstellen, wenn man möglichst nur die von der äußersten Kuppe parallel ausgehenden Strahlen beobachtet.

Das Heben und Senken der Flüssigkeitsschicht wird durch Eintauchen zweier Glasstifte in G_1 und G_2 in Grob- und Feinverstellung erzielt. Durch geeignete Wahl der Stärke der Stifte kann man die Verstellung so fein machen, wie man nur will. Die Grobverstellung geschieht durch eine Schraube sehr starker Steigung, die Feinverstellung durch eine solche mit sehr geringer Ganghöhe. Durch eine Feder ist dafür gesorgt, daß die Stifte sich senkrecht nach unten ohne Drehung bewegen. Die Verstellvorrichtungen befinden sich an einem besonderen Halter, um jede Erschütterung des Meßgefäßes zu vermeiden. Das Meßgefäß selbst muß sehr stabil aufgestellt sein, um Schwankungen der Flüssigkeitsoberfläche auszuschließen. Mit dieser Anordnung kann man mit ausgeruhtem Auge durch eine Lupe sehr gut auf das Verschwinden der Szintillationen einstellen.

Um nun die Dicke der eingestellten Flüssigkeitsschicht bestimmen zu können, mißt man mittels eines Mikroskops den Abstand zwischen Strahlergruppe und ihrem an der total reflektierenden Flüssigkeitsoberfläche entstehenden Spiegelbild. Diese Strecke ist gleich der doppelten Reichweite. Das mit einer Okularskale versehene Mikroskop wird unter einem für alle Messungen konstanten kleinen Steigungs-

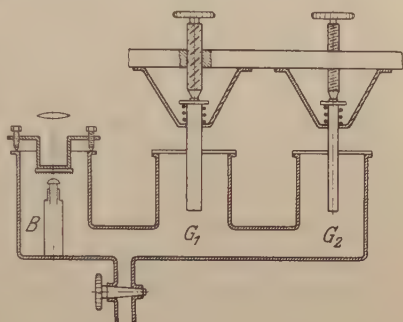


Fig. 1.

Reichweiteapparat für Flüssigkeiten.

winkel gegen die Horizontale eingestellt. Die Eichung des Mikroskops muß unter den gleichen Bedingungen vorgenommen werden, wie sie bei den Reichweitemessungen vorliegen. Daher wird der Strahler mittels einer Präzisionsmikrometerschraube einem Metallspiegel um genau meßbare Entfernungen genähert. Hierbei befinden sich Strahler und Spiegel in der Flüssigkeit, und die optischen Wege bis zum Mikroskop sind wie beim eigentlichen Versuch gewählt. Der Metallspiegel ersetzt die total reflektierende Flüssigkeitsoberfläche. Der Abstand Strahler–Objektiv ist übrigens etwa 1 cm.

Um das eben erwähnte Bild des Strahlers und seines Spiegelbildes scharf zu erhalten, ist folgende Anordnung benutzt worden: Ein glühender Nernststift wird mittels einer Linse scharf auf den Spalt eines Kollimatorrohres abgebildet. Durch die Linse am anderen Ende des Rohres fällt dann ein paralleles Lichtbündel auf einen ebenen Spiegel, von dem das Licht, nachdem alles störende Nebenlicht durch eine Lochblende von etwa 2 mm abgehalten ist, von hinten in das Meßgefäß so eintritt, daß dieses, die Strahlerkuppe gerade streifend, in das Mikroskop fällt. Durch einen Verschlußdeckel kann das Licht völlig abgesperrt werden.

Bei diesem Verfahren kommt man mit einem ziemlich schwachen Präparat aus. Es kommt nur darauf an, daß man bei Flüssigkeitsschichten kleiner als die Reichweite noch deutlich einzelne Szintillationen unterscheiden kann. Wichtig ist daher auch die geeignete Krümmung der Strahlerkuppe, damit man in der Nähe der Reichweite einen möglichst eng begrenzten Bereich von Szintillationen erhält, die man dann verschwinden läßt.

B. Die Messungen.

Zunächst ist die Mikroskopskala in der eben geschilderten Weise geeicht worden. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 2 dargestellt, um die Genauigkeit der optischen Ablesung zu zeigen.

Bei der Okularskala mußten die Zehntel geschätzt werden. Die Mikrometerschraube gestattete direkte Ablesung von 0,01 mm. Man erhält jedoch, wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, nur geringe Schwankungen um den Mittelwert, die bei größeren Abständen fast ganz herausfallen. Als Flüssigkeit ist destilliertes Wasser benutzt worden. 30 proz. Kalilauge hat aus sieben Messungen ebenfalls den Wert $11,2\mu$ ergeben, desgleichen auch Benzol. Dieser Wert ist daher im folgenden immer benutzt worden.

1. Wasser, H_2O . Die mit destilliertem Wasser ausgeführten Messungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Lfd. Nr.	Abstand Strahler-Spiegelbild		Eichwert für 1 Skalenteil in μ	Abweichung vom Mittelwert	
	Skalenteile der Okularskale	μ		in μ	in Proz.
1	2	3	4	5	6
1	4,4	49	11,13	— 0,07	— 0,5
2	4,6	51	11,08	— 0,12	— 1
3	4,7	53	11,28	+ 0,08	+ 0,6
4	4,9	54	11,02	— 0,18	— 1,5
5	5,0	57	11,40	+ 0,2	+ 1,6
6	5,4	60	11,11	— 0,09	— 0,7
7	5,8	66	11,38	+ 0,18	— 1,5
8	5,9	67	11,35	+ 0,15	+ 1,2
9	6,5	72	11,08	— 0,12	— 1
10	8,3	93	11,20	—	—
11	8,7	97	11,14	— 0,06	— 0,4
12	12,5	141	11,28	+ 0,08	+ 0,6
13	16,1	180	11,18	— 0,02	— 0,1
14	16,2	182	11,23	+ 0,03	+ 0,2
15	16,6	184	11,28	+ 0,08	+ 0,6
15	125,6	1406	11,19		

Also im Mittel 1 Skalenteil = $11,2 \mu$

Hierzu tritt noch eine Korrektion¹⁾ für die etwa 1 mm dicke Luftschicht l zwischen Wasseroberfläche und Sidotschirm, so daß die Reichweite in Wasser

$$R = 58,6 + 0,86 = 59,5 \mu$$

beträgt. Hieraus ergibt sich für das Bremsvermögen

$$s = \frac{R_0 \cdot d_0 \cdot M}{R \cdot d \cdot A_0} = \frac{60,6 \cdot 1,35_5 \cdot 10^{-3} \cdot 18}{59,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 16} = 1,55.$$

Man muß hier für R_0 die mittlere Reichweite einsetzen, weil man bei den Messungen nicht auf das Verschwinden eines einzelnen Teilchens, was nur durch Auszählen geschehen könnte, einstellt, sondern auf das Verschwinden einer ganzen Gruppe von Teilchen, die von der äußersten Strahlerkuppe ausgesandt werden.

2. Alkohol, C_2H_5OH . Da Alkohol sehr stark verdunstet, ist in folgender Anordnung gearbeitet worden. Der Zinksulfidschirm befindet sich am Ende eines in einem Ring verschiebbaren Messingrohres. Ring mit Rohr verschließen das Gefäß B (Fig. 1). G_2 trägt ebenfalls einen Verschuß, durch den zwar in enger Führung, aber reibungslos

¹⁾ Die Korrektion k ergibt sich mit hinreichender Genauigkeit aus der Proportion: $R_{\text{Luft}} : R_{\text{Flüss.}} = l : k$.

Tabelle 3.

17. Dez. 1921 Skalenteile	6. März 1922 vorm. Skalenteile	6. März 1922 nachm. Skalenteile	29. Juli 1922 Skalenteile
5,3	5,3	5,2	5,3
5,3	5,2	5,1	5,2
5,1	5,0	5,2	5,3
5,3	5,3	5,3	5,2
5,2	5,3	5,4	5,2
5,2	5,3	5,2	5,2
			5,3
			5,2
			5,2
5,23	5,23	5,23	5,23

Mittelwert aus 27 Messungen: 5,23 Skalenteile = 58,6 μ .

ein Messingstift, an dem der Eintauchstift aus Glas befestigt ist, mittels der Feinverstellschraube geführt werden kann. G_1 ist gleichfalls abgeschlossen und nur durch ein enges Glasrohr mit der Außenluft zur Ermöglichung des Druckausgleiches verbunden. Die jetzt noch vorhandene Verdunstung ist zwar gering, darf aber nicht vernachlässigt werden. Daher ist stets mehrmals während der Messungen mit der Stoppuhr die Zeit beobachtet worden, während der die Flüssigkeitsoberfläche durch Verdunstung um einen Skalenteil gesunken ist. Ferner ist stets die Zeit zwischen radioaktiver Einstellung und optischer Ablesung festgestellt und der abgelesene Wert danach korrigiert worden.

Um wieder einen Überblick über die relative Meßgenauigkeit zu geben, werden die Einstellungen dreier Meßreihen unter Berücksichtigung der Verdunstung angegeben:

8. März 1922:	6,1, 6,3, 6,1, 6,2, 6,4, 6,3, 6,2 Skalenteile	
	hieraus Mittelwert:	6,23 "
10. März 1922 vorm.:	6,25, 6,23, 6,28, 6,05	"
	Mittelwert:	6,21 "
nachm.:	6,26, 6,26, 6,32, 6,29, 6,26, 6,18	"
	Mittelwert:	6,26 "
	Mittelwert aus diesen 17 Messungen:	6,23 "

Diese Messungen sind jedoch mit etwas verunreinigtem Alkohol ausgeführt worden, wie die Dichtebestimmung¹⁾ ergab.

Um mit ganz reinem Alkohol zu arbeiten, ist der käufliche absolute Alkohol etwa 6 Stunden mit Calciumoxyd gekocht und so dann destilliert worden. Das Destillat hat dann noch einige Tage über Späne von metallischem Calcium gestanden, bis die Gasentwicklung

¹⁾ Die Dichtebestimmungen sind stets durch Wägung ausgeführt worden.

aufhörte. Sodann ist nochmals unter Beobachtung des Siedepunktes destilliert worden. Die Dichtebestimmung hat völlige Übereinstimmung mit den in den Landolt-Börnsteinschen Tabellen angegebenen Werten ergeben. Mit diesem Alkohol sind nun die folgenden Messungen ausgeführt worden (Tabelle 4).

Tabelle 4.

Tag	Temperatur ° C	Dichte	Einstellung Skalenteile	Einstellung u. Verdunstung Skalenteile	Mittelwert	s
1	2	3	4	5	6	7
22. März 1922	11	0,7971	6,0	6,09	6,18 Skt.	4,21
			6,0	6,35	= 69,4 μ	
			6,1	6,17	+ 1,0 μ = k	
			6,0	6,10	70,4 μ	
23. März 1922	11,4	0,7975	6,2	6,30	6,2 Skt.	4,21
			6,1	6,20	= 69,5 μ	
			6,2	6,30	+ 1,0 μ = k	
			6,0	6,11	70,5 μ	
			6,0	6,10		
			6,1	6,19		

k = Luftkorrektur.

Um zu vermeiden, daß der Zinksulfidschirm etwa durch sich kondensierenden Alkoholdampf unempfindlicher wird, ist bei den Messungen während einer Meßreihe mehrmals der Schirm gelüftet worden. Bevor er wieder auf das Gefäß gesetzt wurde, ist durch

Tabelle 5.

Tag	Temperatur ° C	Dichte	Einstellung u. Verdunstung Skalenteile	Mittelwert	s
1	2	3	4	5	6
13. März 1922	12,3	0,8871	6,13	6,13 Skt.	6,47
			6,12	= 68,7 μ	
			6,15	+ 1,0 μ = k	
			6,14	69,7 μ	
2. Aug. 1922	16	0,8882	6,13	6,16 Skt.	6,47
			6,12	= 69 μ	
			6,20	+ 1 μ = k	
			6,20	70 μ	
			6,15		
			6,20		

Absaugen stets eine neue Oberfläche hergestellt worden, um die Vermutung auszuschließen, es könnte die Oberfläche des absoluten Alkohols inzwischen aus der Luft Wasser angezogen haben. Eine solche Wasseranziehung in den obersten Schichten kann sich ja höchstens bei der Reichweitenmessung, nicht aber bei der Dichtebestimmung bemerkbar machen.

3. Benzol, C_6H_6 . Die Messungen im Benzol sind in der gleichen Weise wie die Alkoholmessungen ausgeführt. Die Messung vom 13. März ist mit käuflichem reinen Benzol ausgeführt, dessen Dichte genau mit der aus den Tabellen im Landolt-Börnstein ermittelten übereinstimmte. Zur Messung am 2. August ist von Kahlbaum als rein bezogenes Benzol benutzt (Tab. 5).

4. Pyridin, C_5H_5N .

Tabelle 6.

Tag	a) Pyridin Göttingen			Tag	b) Pyridin Kahlbaum		
	Temper. ° C	Dichte	Einstellung Skalenteile		Temper. ° C	Dichte	Einstellung Skalenteile
1	2	3	4	5	6	7	8
31.7.1922	15	0,9893	5,65	31.7.1922	15	0,9893	5,55
			5,55				5,65
			5,50				5,55
			5,75	1.8.1922	15	0,9893	5,68
			5,65				5,53
			5,56				5,68
1.8.1922	15	0,9893	5,81	Mittelwert . . . 5,61			
			5,63				
			5,58	Mittelwert . . . 5,62			
			5,57				
			5,56				

Aus obigen Messungen ergibt sich also der Mittelwert:

$$\begin{aligned}
 &5,62 \text{ Skalenteile} = 63,0 \mu \\
 &+ \text{Luftkorrektion } k = 0,9 \text{ „} \\
 &\text{Also Reichweite} = 63,9 \mu
 \end{aligned}$$

und hieraus das Bremsvermögen $s = 6,40$.

Da Pyridin nicht so stark verdunstet, ist es möglich, denselben Sidotschirmträger wie bei der Wassermessung, der das Gefäß *B* nicht völlig abschließt, zu benutzen. Im übrigen wird in derselben Weise wie vorher gemessen. Es ist wieder in Göttingen erhaltenes reines Pyridin (Tab. 6, Spalte 1 bis 4) und von Kahlbaum als rein bezogenes Pyridin (Tab. 6, Spalte 5 bis 8) gemessen. Beide ergeben dasselbe Bremsvermögen.

III. Das Bremsvermögen von Dämpfen.

A. Versuchsanordnung.

Zur Untersuchung des Bremsvermögens in Dämpfen ist die Braggsche Methode¹⁾ in folgender Anordnung benutzt worden (siehe Fig. 2). An dem einen Ende eines 12 cm langen Messingzylinders Z von 4,5 cm Durchmesser befindet sich eine dünne Aluminiumfolie F . Diese ist durch einen 1 mm starken Pappiring von Z getrennt und kann daher auf einem Potential von etwa 250 Volt gehalten werden, während Z geerdet ist. Der Folie gegenüber liegt die Platte P , die mit dem einen Quadrantenpaar eines Elektrometers verbunden ist.

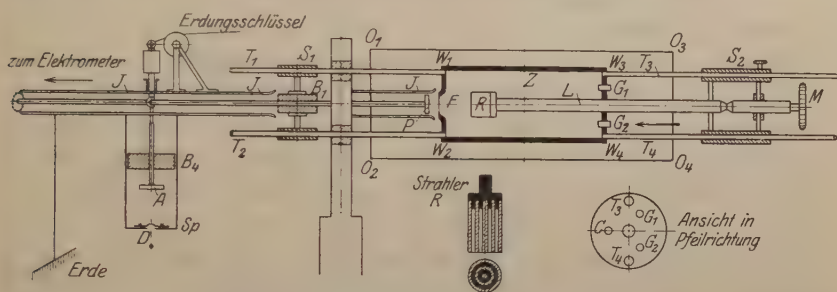


Fig. 2. Reichweiteapparat für Dämpfe.

Durch eine Schlittenführung S_1 kann die Tiefe der zwischen P und F liegenden Ionisationskammer eingestellt werden. Auf der anderen Seite kann der Folie der Strahler R (siehe unten) genähert werden, und zwar in Grobverstellung durch die Schlittenführung S_2 und in Feinverstellung durch die Mikrometerschraube M (Steighöhe $\frac{1}{2}$ mm, Trommel 100 Teilstriche). Die Folie F ersetzt erstens das von Bragg benutzte Drahtnetz, verhindert aber auch gleichzeitig die Diffusion der unterhalb F in Z gebildeten Ionen in die Ionisationskammer. Diese befindet sich außerhalb des mit dem zu untersuchenden Dampf gefüllten Raumes. Nachteile haben sich durch eine solche Anordnung nicht gezeigt, sie hat hingegen den Vorteil einer sehr einfachen Montierung, die auch die störenden elektrostatischen Effekte leicht verhindert. Die Messung der Ionisierung geschieht nach der von H. L. Bronson²⁾ angegebenen Methode der konstanten Ablenkung. Als hoher Widerstand dient hierbei häufig nach dem Vorschlage von

¹⁾ W. H. Bragg, Durchgang der α -, β -, γ - und Röntgenstrahlen durch Materie (deutsch von Max Iklé). Leipzig 1913.

²⁾ Phil. Mag. **11**, 143, 1906 und Meyer u. Schweidler, Radioaktivität, Kap. V, Abschn. 3 II, Nr. 4.

Bronson durch radioaktive Substanzen ionisierte Luft, wobei man darauf zu achten hat, daß die angelegte Spannung auch wirklich „Ohmschen Strom“ liefert. Der von mir benutzte Bronsonwiderstand ist in Fig. 2 eingezeichnet. Der mit der Elektrometerleitung verbundene Auffänger *A* steht einem verstellbaren Spalte *Sp* gegenüber. Unterhalb *Sp* befindet sich der Draht *D*, der gleichzeitig mit dem Strahler *R* in Radiumemanation aktiviert wird. Ist der durch den Widerstand fließende Ionisationsstrom zu klein, läßt sich das Elektrometer ständig auf, ist er zu groß, erhält man zu kleine Ausschläge. Durch geeignete Wahl der Breite des Spaltes kann man daher zu Beginn der Messung den Widerstand so einstellen, daß die von ihm bewirkte Ableitung gerade ausreicht, um den dauernd wachsenden Ausschlag der Elektrometernadel in einen konstanten zu verwandeln. Die Meßanordnung kann man dadurch sehr empfindlich machen. Ein weiterer Vorteil ist der folgende: RaC klingt verhältnismäßig rasch ab, so daß man bei Aufnahme der Ionisationskurve diese Abklingung berücksichtigen müßte. Im selben Maße jedoch wie der Strahler *R* abklingt, klingt aber auch der Draht *D* ab, dadurch wird die von ihm bewirkte Ableitung im selben Verhältnis kleiner, wie der von *R* bewirkte Ionisationsstrom schwächer wird. Infolge dieser automatischen Regulierung erleidet die Ionisationskurve durch die Abklingung keine für die Messung in Betracht kommende Verzerrung.

Der Strahler *R* bestand zunächst aus einer runden Platte von 11 mm Durchmesser. Um die von ihr ausgehenden α -Strahlen parallel zu machen, ist sie mit einem System von etwa 60 Röhren, 0,8 mm Durchmesser, versehen worden. Dies setzt jedoch die Intensität stark herab. Es scheint sich bei der Aktivierung RaC an den Rändern stärker als in der Mitte niederzuschlagen. Durch Aufsetzen des Röhrensystems werden jedoch gerade die Randstrahlen stark abgeschirmt. Ein Versuch, bei dem einmal die ganze Platte, dann durch Abblendung der Mitte nur der Rand in etwa 1 mm Breite strahlte, hat diese Annahme bestätigt. Daher wird die strahlende Fläche *R* nun von zwei konzentrischen Ringen gebildet. Parallele Strahlen erhält man dann sehr einfach, indem man in der Mitte des inneren Ringes einen Drahtstift und um beide Ringe Röhren von etwa 16 mm Länge steckt. Da die Ringe 1 mm breit sind, ist die Parallelität der Strahlen eine genügende. Dieser Ringstrahler wird nun mittels Gewindes an die Spindel *L* befestigt. Hierzu kann die die Spindel führende Seitenwand $W_3 W_4$ vom Gefäß abgeschraubt werden. $T_1 - 4$ sind hohle Messingrohre, die das Gefäß *Z* bzw. die Schlittenführung S_1 und S_2 tragen. T_3 ist mit einer Millimeterskala versehen. Durch

eine auf S_2 angebrachte Marke kann der Schlitten bequem auf einen Teilstrich der Skale eingestellt werden. Der Schlitten S_1 trägt durch das 4 cm lange Bernsteinstück B_1 den Draht mit der Auffangplatte P . An dieser Stelle sind wegen der Wärmezuführung die sonst die ganze Elektrometerleitung umgebenden geerdeten Messingschutzhüllen J fortgelassen. Isolationsprüfungen haben gezeigt, daß der Bernstein trotz der Nähe des auf etwa 180°C erhitzten Ofens seine Isolationsfähigkeit voll behält. Ein Glasstück an dieser Stelle hat sich nicht bewährt. Der elektrisch geheizte Ofen O_{1-4} — ein Tonzylinder von 7 cm Durchmesser — kann sehr bequem über den Apparat geschoben werden. Er überragt auf beiden Seiten um etwa 5 cm den Messingzylinder Z . Die Temperatur im Inneren von Z stellt sich völlig konstant ein, wie man mittels eines an verschiedenen Stellen des Raumes angebrachten Thermometers nachprüfen kann. Bei der Messung wird die Temperatur durch das bei C eingeführte Thermometer ständig überwacht. Die zu untersuchenden Dämpfe werden in einer Kochflasche erzeugt, die durch ein elektrisch geheiztes Paraffinbad erhitzt wird. Der Siedepunkt des Dampfes wird ebenfalls ständig durch Ablesen eines Thermometers geprüft. Man hat dadurch eine sehr gute Kontrolle der Reinheit des Dampfes. Durch eine Glasleitung G_1 wird der Dampf in Z eingeleitet, wo er bis zur gewünschten Temperatur erhitzt werden kann. G_2 führt den Dampf dann in ein Kondensationsgefäß, die Zu- und Ableitungen sind mit elektrisch geheiztem Draht umwickelt, um ein Kondensieren des Dampfes in der Röhrenleitung zu verhindern. Der Dampf wird während der ganzen Messung ununterbrochen in möglichst gleichmäßig starkem Strome durch Z geleitet, so daß ein Eindringen von Luft durch die vorhandenen Undichtigkeiten ausgeschlossen ist.

B. Die Messungen.

a) Vorbereitende Messungen. 1. Luft. Um die Brauchbarkeit zu prüfen, sind mit der vorstehenden Apparatur zunächst zahlreiche Luftmessungen ausgeführt worden. Man erhält dieselben Kurven wie Bragg. Der Anstieg der Ionisationskurve ist genau geradlinig. An Stelle der Aluminiumfolie ist zunächst ein Sieb benutzt worden. Die direkt gemessene Entfernung Strahler—Sieb plus der halben Tiefe der Ionisationskammer ergibt vollständige Übereinstimmung mit der bereits bekannten Reichweite in Luft. Das Sieb wird dann nacheinander durch Aluminiumfolien von etwa 10 bzw. 5μ ersetzt, deren Luftäquivalente aus der Verkürzung der Luftreich-

weite bestimmt werden ¹⁾. Bei verschiedenen Temperaturen ausgeführte Messungen zeigen gute Übereinstimmung.

2. Kohlensäure, CO_2 . Die Kohlensäure wird einer Bombe entnommen und zunächst zwecks Reinigung durch ein U-Rohr mit Kaliumbichromat, zwei Waschflaschen mit Chromoacetat und konzentrierter Schwefelsäure und ein Rohr mit Phosphorpentoxyd geleitet. Ein konstanter Strom reinen CO_2 -Gases durchströmt so das Meßgefäß Z und ein mit ihm verbundenes Glasgefäß, das nach der Aufnahme der Ionisationskurve mittels zweier Hähne abgeschlossen werden kann. Die durch Wägung dieses Gefäßes ermittelte Dichte stimmt mit der theoretischen Dichte auf weniger als $\frac{1}{2}$ Proz. überein. Die angewandte Art der Gaszuführung ist also zulässig. Für das Bremsvermögen ergeben zwei Messungen die Werte 2,81 und 2,83, also gute Übereinstimmung mit dem Bragg'schen Werte von 2,85 und dem theoretischen Werte von 2,86 (nur 1 Proz. Abweichung).

b) Die Hauptmessungen. 1. Wasserdampf, H_2O . Der zu untersuchende Wasserdampf muß natürlich eine solche Temperatur haben, daß er nicht mehr assoziiert ist. E. Kornatz ²⁾ hat sehr genaue Bestimmungen über die Dichte von überhitztem Wasserdampf gemacht. Aus ihnen ergibt sich, daß für Atmosphärendruck der Wasserdampf im Gebiete von 120 bis 180°C nur Abweichungen von weniger als $\frac{1}{2}$ Proz. der theoretischen Dichte zeigt. Eine etwa noch vorhandene Assoziation kann also die folgenden Messungen nicht mehr merklich beeinflussen. Um zu prüfen, ob bei der vorliegenden Anordnung der Dampf im Zylinder Z die Temperatur und Druck entsprechende Dichte hat, wird der überhitzte Wasserdampf durch ein dünnwandiges Glasgefäß geleitet, das von einem ähnlichen Messinggefäß wie Z umgeben ist. Durch einen elektrischen Ofen wird diese Anordnung auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Temperatur kann durch ein in eine Vertiefung des Glasgefäßes hineinragendes Thermometer gemessen werden. Da gefettete Hähne wegen der hohen Temperatur nicht zulässig sind, wird das Gefäß durch Zuschmelzen der Zu- und Ableitung verschlossen und die Dichte des Dampfes durch Wägung bestimmt. So sind sieben Dichtebestimmungen bei Temperaturen von 120 bis 160°C ausgeführt worden. Reduziert man die gefundenen Dichten auf normalen Druck und Temperatur, so ergibt ihr Mittelwert den nur um $\frac{1}{4}$ Proz. zu großen theoretischen Wert. Bei der Berechnung des Bremsvermögens ist daher stets der

¹⁾ Bei den anderen Gasen und Dämpfen wurde der Folieneinfluß natürlich in entsprechender Weise berücksichtigt.

²⁾ E. Kornatz, Diss. Königsberg 1908. Dampfdichte von Wasserdampf.

aus Druck und Temperatur errechnete Wert der Dichte eingesetzt. Die am Schlusse einer Reichweitemessung ermittelte Dichte direkt zu benutzen, erscheint nicht berechtigt, da die Dichte und Reichweite in verschiedenen Gefäßen bestimmt werden und ihre Schwankungen um den Mittelwert völlig unabhängig voneinander sind. Die Ergebnisse der Reichweitemessungen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7.

Lfd. Nr.	Temp. °C	Druck mm	Dichte	Reichweite R mm	Brems- vermögen s	Abweichung von $s_{\text{theoret.}}$
1	2	3	4	5	6	7
1	132	753,5	$0,537 \cdot 10^{-5}$	130,0	1,368	— 0,4 Proz.
2	132	753,5	0,537	129,4	1,372	—
3	135	753	0,532	131,7	1,364	— 0,6 „
4	139	753	0,528	130,2	1,39	+ 1 „
5	140	748	0,524	129,8	1,403	+ 2 „
				Mittelwert: 1,379		+ 0,3 „

Unter Annahme des additiven Gesetzes kann man das Bremsvermögen für H_2O aus den bekannten Werten für O und H ermitteln¹⁾. Es ergibt sich dann für $s_{\text{H}_2\text{O}} = 1,40$. Der gefundene Wert ist also nur 1,4 Proz. kleiner. Nimmt man für s_{H} in Verbindungen den von Bragg aus den Kohlenwasserstoffen gefundenen Wert von 0,187 an (siehe S. 23), so wird $s_{\text{H}_2\text{O}} = 1,374$. Die Abweichung beträgt dann nur + 0,3 Proz. Ich habe daher diesen Wert als den theoretischen bezeichnet (Spalte 7).

Bei den nachfolgenden organischen Verbindungen $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_6H_6 und $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ist gleichfalls für s_{H} der Wert 0,187 eingesetzt. Es erscheint auch richtiger, zur Prüfung des additiven Gesetzes bei Berechnung des Bremsvermögens von Verbindungen den Wert zu benutzen, der in so überaus guter Übereinstimmung aus den von Bragg untersuchten homöopolaren Kohlenwasserstoffverbindungen folgt.

2. Alkoholdampf, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Für $s_{\text{O}} = 0,864$, $s_{\text{H}} = 0,187$ und $s_{\text{O}} = 1$ ergibt sich als theoretischer Wert $s_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 3,85$.

¹⁾ Für die Berechnung des theoretischen Wertes ist im folgenden stets das additive Gesetz angenommen. Die Einzelbremsvermögen sind, wenn nichts anderes angegeben, der von H. Rausch v. Traubenberg aufgestellten Tabelle (ZS. f. Phys. 5, 400, 1921) entnommen.

Tabelle 8.

Lfd. Nr.	Temperatur ° C	Druck mm	Dichte	R mm	s	Abweichung von $s_{\text{theoret.}}$
1	2	3	4	5	6	7
1	138	750,5	$1,35 \cdot 10^{-3}$	46,4	3,90	+ 1,2 Proz.
2	139	750,5	$1,34_5$	47,2	3,84	— 0,2 "
3	142	744,8	$1,32_5$	48,8	3,78	— 1,6 "
4	142	743,7	1,32	48,0	3,85	—
5	144	744,8	$1,31_8$	49,2	3,77	— 2,1 "
Mittelwert					3,83	— 0,5 "
Aus den Braggschen Messungen ergibt sich der Wert					3,76	— 2,3 "

3. Benzoldampf, C_6H_6 . Theoretisches Bremsvermögen:
 $s_{C_6H_6} = 6,30_6$.

Tabelle 9.

Lfd. Nr.	Temperatur ° C	Druck mm	Dichte	R mm	s	Abweichung von s_{theoret}
1	2	3	4	5	6	7
1	157	754	$2,19 \cdot 10^{-3}$	30,5	6,20	— 1,6 Proz.
2	160	754	2,18	30,1	6,32	+ 0,2 "
3	183	754	$2,06_4$	32,26	6,25	— 1,2 "
4	184,5	754	2,06	32,5	6,19	— 1,8 "
Mittelwert					6,24	— 1 "
Aus den Braggschen Messungen ergibt sich der Wert					6,26	

4. Pyridindampf, C_5H_5N . $s_N = 0,939$, also theoretisches Bremsvermögen $s_{C_5H_5N} = 6,20$.

Tabelle 10.

Lfd. Nr.	Temperatur ° C	Druck mm	Dichte	R mm	s	Abweichung von $s_{\text{theoret.}}$
1	2	3	4	5	6	7
1	144,5	754	$2,17 \cdot 10^{-3}$	31,05	6,22	+ 0,3 Proz.
2	147	754	$2,15_7$	31,95	6,09	— 1,8 "
3	159	754,6	2,10	32,41	6,16	— 0,6 "
4	175	754	$2,02_5$	33,53	6,19	—
Mittelwert:					6,17	— 0,5 "

In der nachstehenden Tabelle 11 sind die in Abschnitt II und III für Flüssigkeiten und Dämpfe ermittelten Bremsvermögen zusammengestellt.

Tabelle 11.

Lfd. Nr.	Stoff	$s_{\text{theoret.}}$	Gemessenes Bremsvermögen			
			Flüssigkeit		Dampf	
1	2	3	4	5	6	7
1	Wasser	1,37 ₄	1,55	+ 12,8 Proz.	1,37 ₉	+ 0,3 Proz.
2	Alkohol	3,85	4,21	+ 9,4 "	3,83	— 0,5 "
3	Benzol	6,30 ₆	6,47	+ 2,5 "	6,24	— 1 "
4	Pyridin	6,20	6,40	+ 3 "	6,17	— 0,5 "

Aus den obigen Messungen geht entgegen den Beobachtungen von W. Mielh (Tabelle 1, S. 24) deutlich hervor, daß nicht alle Flüssigkeiten ein zu großes Bremsvermögen haben. Die gemessenen Werte für Benzol und Pyridin zeigen vielmehr gute Übereinstimmung mit den berechneten; hingegen bremsen Wasser und Alkohol tatsächlich anormal stark. Da diese beiden Stoffe als Dampf ebenso wie Benzol und Pyridin den theoretisch möglichen Wert ergeben, ist als Grund für die vergrößerte Bremsung die Assoziation der Moleküle anzunehmen, die diese Substanzen im Gegensatz zu den anderen beiden im flüssigen Zustand zeigen.

IV. Das Bremsvermögen von Lösungen.

Da [die bei den vorstehenden Flüssigkeitsmessungen des Abschnittes II angewandte Methode durchaus zuverlässige Werte für die Reichweite liefert, ist auch noch die Untersuchung von Lösungen versucht. Würde die Messung der Reichweite in Lösungen brauchbare Resultate ergeben, hat man vielleicht die Möglichkeit, auf diese Weise bequem das Bremsvermögen eines Stoffes zu bestimmen, der bisher aus methodischen Gründen uns schwer zugänglich war (z. B. Na, K, Cs usw.).

Unter der Annahme zunächst, daß das Bremsvermögen eine additive Eigenschaft ist, kann man analog zu der Formel für Verbindungen¹⁾ folgenden Ansatz machen:

$$\frac{R_0}{R} = \frac{n_1[N_1'\Phi(A_1') + N_2'\Phi(A_2') \dots + N_i'\Phi(A_i')] + n_2[N_1''\Phi(A_1'') + N_2''\Phi(A_2'') \dots] \dots}{n_0 \cdot \Phi(A_0)}$$

Hier bedeuten R und R_0 die Reichweiten in der zu untersuchenden Lösung bzw. in einer Normalsubstanz, $\Phi(A_i)$ usw. die Funktionen bestimmter Atomeigenschaften, $N_1', N_2' \dots N_1'' \dots$ die Anzahl

¹⁾ Siehe die Ableitung der Formel in der bereits erwähnten Arbeit von H. Rausch v. Trautenberg, ZS. f. Phys. 5, 396, 1921.

der Atome, mit der jede Atomart im Molekül einer Komponente und $n_1, n_2 \dots$ die Anzahl der Moleküle, mit der jede Komponente in der Lösung vertreten ist. Dann ist

$$n = n_1 + n_2 + n_3 \dots = \text{Anzahl der überhaupt vorhandenen Moleküle,}$$

$$\frac{n_1}{n}, \frac{n_2}{n} \dots = \text{das Verhältniß der Moleküle 1, 2, 3... zur Gesamtzahl der Moleküle.}$$

Beschränken wir uns zunächst auf zwei Komponenten. Obige Formel bedeutet dann, daß

$$\frac{R_0}{R} = \frac{n_1}{n_0} s_1 + \frac{n_2}{n_0} s_2 = \frac{n}{n_0} \left(\frac{n_1}{n} s_1 + \frac{n_2}{n} s_2 \right).$$

Setzen wir nun

$$\frac{n_1}{n} s_1 + \frac{n_2}{n} s_2 = s,$$

so ist

$$\frac{R_0}{R} = \frac{n}{n_0} s$$

und

$$\frac{R_0 \cdot n_0}{R \cdot n} = s = \frac{n_1}{n} s_1 + \frac{n_2}{n} s_2 \quad (1)$$

das Bremsvermögen der Lösung.

Das Bremsvermögen einer Lösung würde sich also additiv aus den relativen Bremsvermögen der Komponenten zusammensetzen. Nun ist

$$n_0 A_0 = K \cdot d_0, \quad n \cdot M = K \cdot d,$$

$$n_0 = \frac{K \cdot d_0}{A_0}, \quad n = \frac{K \cdot d}{M},$$

wo

$$M = \frac{n_1}{n} M_1 + \frac{n_2}{n} M_2.$$

M bedeutet das fiktive Molekulargewicht der Lösung. Es ergibt sich also:

$$s_{\text{Lösung}} = \frac{R_0 \cdot d_0 \cdot \left(\frac{n_1}{n} M_1 + \frac{n_2}{n} M_2 \right)}{R \cdot d \cdot A_0} \quad (2)$$

Man erhält also unter Einsetzung des fiktiven Molekulargewichts das Bremsvermögen einer Lösung aus der gemessenen Reichweite.

Es ist nun leicht zu prüfen, ob das additive Gesetz auch für Lösungen gilt. Kennt man das Bremsvermögen der Komponenten einer Lösung, so kann man nach Formel (1) das Bremsvermögen der Lösung für verschiedene Konzentrationen berechnen und mit den experimentell gefundenen Werten vergleichen, z. B. dadurch, daß man

beide Wertereihen in Abhängigkeit von der Konzentration graphisch darstellt. Gilt das additive Gesetz, so kann man Lösungen untersuchen, die eine Komponente mit unbekanntem Bremsvermögen enthalten und aus dem gemessenen Bremsvermögen das der Komponente nach Formel (1) berechnen. Setzen wir in (1):

$$\frac{n_1}{n} = t_1, \quad \frac{n_2}{n} = t_2,$$

wo t_1 und t_2 also die relativen Molekülzahlen der in der Lösung vorhandenen Komponenten bedeuten, so ist

$$s = t_1 s_1 + t_2 s_2,$$

also

$$s_1 = \frac{s - t_2 s_2}{t_1}. \quad (3)$$

Diese Formel gibt aber nur für sehr genaue Messungen brauchbare Resultate¹⁾. Je größer das Molekulargewicht des gelösten Stoffes im Verhältnis zu dem des Lösungsmittels ist, um so ungünstiger wird die Rechnung, da dann t_1 gegen t_2 sehr klein werden kann²⁾. Günstiger liegen natürlich die Verhältnisse für stärkere Konzentrationen.

Da die Bremsung in erster Linie von der Zahl und Art der getroffenen Atome im Einheitsvolumen abhängt, wird man zunächst annehmen, daß für den Bremsvorgang Lösungen sich nicht anders wie gewöhnliche Flüssigkeiten verhalten werden. Das additive Gesetz wird im allgemeinen gelten; es werden sich hiervon ebenso wie bei den Flüssigkeiten die Abweichungen zeigen, die durch Assoziation oder andere die Molekülbildung beeinflussende Effekte hervorgerufen werden. Ich habe daher nicht erst alle die mir eventuell zugänglichen Lösungen, für deren Komponenten das Bremsvermögen bekannt ist, untersucht, sondern zuerst die mich besonders interessierenden Lösungen von KOH und NaOH gemessen, um hieraus vielleicht Rückschlüsse auf das Bremsvermögen von K und Na machen zu können.

1) Angenommen, es sei für eine 10proz. Lösung von KOH

$$s = s_{\text{Lösung}} = 1,7, \quad s_2 = s_{\text{Lösungsmittel}} = 1,55, \\ t_2 = 0,97, \quad t_1 = 0,03,$$

dann ist

$$s_1 = \frac{1,7 - 0,97 \cdot 1,55}{0,03} = \frac{0,19}{0,03} = 6,33;$$

vergrößert man s um nur 5 Proz., so wird

$$s_1 = \frac{1,785 - 0,97 \cdot 1,55}{0,03} = \frac{0,275}{0,03} = 9,22,$$

also um 46 Proz. größer als vorher.

²⁾ Z. B. bei einer 10proz. wässrigen Bleinitratlösung ist $M_{\text{Pb(NO}_3)_2} = 331$; $t_1 = 0,006$ und $t_2 = 0,994$.

Beides sind Elemente mit hohem Atomvolumen, die nach einer Vermutung von H. Rausch v. Traubenberg¹⁾ ein anormal großes Bremsvermögen besitzen sollen.

Die Messungen sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12.

KOH			NaOH		
Prozent	$s_{\text{Lösung}}$	s_{KOH}	Prozent	$s_{\text{Lösung}}$	s_{NaOH}
6,6	1,60 ₆	4,08	5	1,59 ₇	3,59
10,0	1,63 ₈	4,10	10	1,64 ₅	3,54
16,8	1,73	4,10	20	1,76	3,65
26,3	1,83	4,36			
33,7	1,92	4,21			
	Mittel	4,17		Mittel	3,59
	$s_{\text{OH}} = 1,27$			$s_{\text{OH}} = 1,27$	
	also $s_{\text{K}} = 2,90$			$s_{\text{Na}} = 2,32$	

Unter der Annahme des additiven Gesetzes würde man also $s_{\text{K}} = 2,90$ und $s_{\text{Na}} = 2,32$ erhalten. Die aus der \sqrt{Z} -Beziehung berechneten Werte sind

$$s_{\text{K}} = \frac{\sqrt{Z}}{\sqrt{Z_0}} = \frac{\sqrt{19}}{\sqrt{8}} = 1,54 \quad \text{und} \quad s_{\text{Na}} = \frac{\sqrt{11}}{\sqrt{8}} = 1,17.$$

Aus den Messungen würden also bedeutend höhere Werte folgen im Einklang mit der Annahme von H. Rausch v. Traubenberg¹⁾, daß alle Elemente mit hohem Atomvolumen ein anormal großes Bremsvermögen besitzen. So geben Chlor, Argon, Brom und Jod ebenfalls einen um 20 bis 40 Proz. zu großen Wert. Diese Abweichungen übertreffen deutlich diejenigen, welche die Elemente mit höherer Stellenzahl vom \sqrt{Z} -Gesetz zeigen.

Die Kurven, die die ermittelten Bremsvermögen von KOH- und NaOH-Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration darstellen, haben durchaus denselben Typus, wie diejenigen, welche nach dem additiven Gesetz nach der abgeleiteten Formel (1) berechnet werden können. Man kann also annehmen, daß auch für Lösungen im allgemeinen das additive Gesetz Gültigkeit hat. Bevor man jedoch endgültige Angaben über das Bremsvermögen der Alkalien machen kann, muß man die Verhältnisse bei den Lösungen noch durch zahlreichere Messungen untersuchen. Da dies dem Verfasser zurzeit nicht möglich

¹⁾ ZS. f. Phys. 5, 401, 1921.

ist, sind die obigen Ergebnisse vorläufig mitgeteilt in der Hoffnung, in einer späteren Arbeit umfassendere und genauere Angaben machen zu können.

Zusammenfassung.

Kurz zusammengefaßt ist der Inhalt der vorliegenden Arbeit der folgende:

1. Das Braggsche Gesetz der Additivität der Bremsvermögen von Verbindungen ist durch Messungen von Flüssigkeiten und Dämpfen geprüft. Es ist festgestellt worden, daß normale Flüssigkeiten das nach dem additiven Gesetz berechnete, assoziierte Flüssigkeiten jedoch ein größeres Bremsvermögen besitzen, als diesem Gesetz entspricht.

2. Das Bremsvermögen von Lösungen ist in Abhängigkeit von der Konzentration untersucht, und unter der Annahme des additiven Gesetzes sind Formeln zur Berechnung des Bremsvermögens aufgestellt worden.

3. Es ist versucht worden, aus dem gemessenen Gesamtbremsvermögen einer Lösung den unbekannten Anteil einer Komponente zu berechnen. Die mit Kali- und Natronlauge ausgeführten Messungen ergeben für Kalium und Natrium ein anormal großes Bremsvermögen.

Vorstehende Arbeit ist im Physikalischen Institut II der Universität Göttingen ausgeführt worden auf Anregung von Herrn Prof. Dr. H. Rausch v. Traubenberg, dem ich für das überaus freundliche und fördernde Interesse für diese Arbeit zu größtem Dank verpflichtet bin.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Mai 1923.

Über Strukturänderungen in Metallen durch Kaltbearbeitung.

Von **M. Polanyi** in Berlin-Dahlem.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 9. Mai 1923.)

In einer im Vorjahre erschienenen Arbeit über die Dehnung von Zinkkristallen habe ich gemeinsam mit H. Mark und E. Schmid eine Erklärung für die Entstehung der Faserstruktur bei Dehnung von Drähten vorgeschlagen. Gewisse Punkte jener Erklärungsvorschläge sollen hier abgeändert und ihre Erweiterung versucht werden. Den Anlaß hierzu bot die später zu besprechende neue Arbeit von G. J. Taylor und F. Elam¹⁾, welche Beobachtungen an einem gedehnten Aluminium-Kristall enthält und die einerseits gewisse hypothetische Punkte unserer Erklärung widerlegt, andererseits aber auch gleichzeitig den Weg zum weiteren Ausbau unserer Vorstellung unter Vermeidung dieser Punkte anzuweisen scheint.

1. Bisher bekannte Deformationsstrukturen. Der Sachverhalt, von dem wir ausgehen, ist kurz der folgende: Ettisch, Polanyi und Weissenberg²⁾ haben festgestellt, daß in hartgezogenen Drähten der flächenzentriert-kubischen Metalle Cu, Al, Pd „doppelte Faserstruktur“ vorhanden ist, d. h. die Kristallite in zwei Gruppen mit verschiedener Gitteranordnung zerfallen, und zwar so, daß in der einen (größeren) Gruppe die [111]-Richtung, (Raumdiagonale), in dem anderen (kleineren) Teil die [100]-Richtung (Würfelkante) parallel zur Drahtachse gestellt ist. Bei den raumzentriert-kubischen Metallen Wo, Fe, Mo ist „einfache Faserstruktur“ vorhanden, und zwar so, daß alle Kristallgitter mit [101]-(Würfel-flächendiagonale) in Richtung der Drahtachse stehen. Die beim Hartziehen verwendete Düse spielt beim Zustandekommen der Struktur keine Rolle, da ein Aluminiumdraht, der ohne Düse durch bloßes Ziehen an beiden Enden gedehnt wurde, dieselbe Kristallanordnung aufwies wie ein hartgezogener Draht.

Die Einstellung der („paratropen“) [111]-, [100]- bzw. [101]-Richtungen in die Drahtachse erfolgt nicht exakt, sondern es handelt sich bloß um eine stark erhöhte Häufigkeit solcher Stellungen. Die Halbwertsbreite der Häufungskurve ist zu etwa 5° geschätzt worden.

¹⁾ Proc. Roy. Soc. **102**, 643, 1923.

²⁾ ZS. f. Phys. **7**, 181, 1921; ZS. f. phys. Chem. **99**, 332, 1921. Der erste Nachweis der Faserstruktur hartgezogener Drähte findet sich bei Becker, Herzog, Jancke, Polanyi, ZS. f. Phys. **4**, 61, 1921.

Etwas anders ist das Bild des gereckten Zinkdrahtes. Die Struktur ist weniger deutlich, und es läßt sich bloß feststellen, daß Einstellungen der hexagonalen Achse, die etwa 70° mit der Drahtachse einschließen, deutlich bevorzugt sind.

Die ersten quantitativen Feststellungen von Strukturen gewalzter Folien sind unabhängig voneinander in Deutschland und Rußland mit übereinstimmenden Resultaten ausgeführt worden. Das hauptsächliche Ergebnis der Arbeiten von Uspenski und Konobejewski¹⁾ einerseits und von K. Weissenberg²⁾ bzw. H. Mark und K. Weissenberg³⁾ andererseits ist, daß bei den flächenzentriert-kubischen Metallen Ag, Au, Cu, Al, Pt die Gitter der Kriställchen so liegen, daß eine $[112]$ -Richtung in die Walzrichtung fällt und eine (110) -Rhombendodekaeder-Fläche die Dichtung der Folienebene bevorzugt. Die „Verwackelung“ beträgt dabei für die $[112]$ -Richtung etwa 8° , für die (110) -Fläche etwa 35° . H. Mark und K. Weissenberg finden noch eine zweite bevorzugte Gitterlage in den genannten Folien, die allerdings viel weniger häufig ist als die zuerst genannte. Nach freundlicher Mitteilung der beiden Herren ergab die quantitative Ausmessung dieser zweiten Gitterlage eine Stellung, bei der die Würfelkante in die Walzrichtung und die Würfelfläche in die Folienebene fällt.

Schließlich hat R. Gross mitgeteilt⁴⁾, daß auch gewalzte Wo-Folien eine besondere Orientierung der Kristallgitter aufweisen, und zwar so, daß sich $[110]$ -(Würfelächendiagonale) in Richtung des Walzens einstellt, wobei eine (100) -Fläche parallel zur Folienebene zu liegen kommt. In Anbetracht der weitgehenden Analogie, die Metalle mit ähnlich gebauten kubischen Gittern aufweisen, wird man wohl zunächst annehmen, daß die von Gross gefundene Folienstruktur auch für die übrigen raumzentriert-kubischen Metalle Gültigkeit hat. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Draht- und Folienstrukturen.

2. Ein Erklärungsversuch. Ein erster Versuch, die Entstehung dieser Deformationsstrukturen zu erklären, ist von uns in der eingangs erwähnten Arbeit über die Dehnung von Zink-Einkristalldrähten gemacht worden. Zum Ausgangspunkt diente dabei das dort gewonnene Ergebnis, daß auch bei Dehnung von Einkristalldrähten aus Zn eine Umorientierung des Gitters relativ zur Drahtrichtung

¹⁾ Vortrag, gehalten am 30. April 1920 in der Physikalischen Lebedew-Ges. in Moskau.

²⁾ Ann. d. Phys. **69**, 409, 1912.

³⁾ ZS. f. Phys. **14**, 328, 1923.

⁴⁾ Vortrag, gehalten am 23. Februar 1923 in der Deutschen Physikalischen Gesellschaft Berlin.

Tabelle 1. Bei Drähten.

	In der Drahtrichtung
Bei flächenzentriert-kubischem Gitter	[111] weniger häufig [100]
Bei raumzentriert-kubischem Gitter	[101]

Bei Folien.

Bei flächenzentriert-kubischem Gitter	a) meist [112] in der Walzrichtung und gleichzeitig (101) in der Walzebene b) weniger häufig [100] in der Walzrichtung und gleichzeitig (100) in der Walzebene
Bei raumzentriert-kubischem Gitter	[101] in der Walzrichtung und (100) in der Walzebene

eintritt, und zwar so, daß bei fortschreitender Dehnung jene kristallographische Richtung, die sich als Gleitrichtung betätigt (die Prismenbasiskante mit der Indizierung $[10\bar{1}0]$, sich immer mehr in die Drahtrichtung einstellt. Bei besonders stark gedehnten Kristallen betrug die Abweichung dieser Richtung von der Drahtachse nur mehr etwa 2° .

Dieser Vorgang ist der Ausbildung der Faserstruktur bei Dehnung von polykristallinen Drähten so ähnlich, daß seine Verknüpfung mit dieser Erscheinung durchaus nahe lag: Hier wie dort dreht sich das Gitter infolge der Dehnung in eine bestimmte Lage zur Drahtachse, und zwar so, daß eine bestimmte Gitterrichtung in die Drahtrichtung gelangt. Zwar würde diese Einstellung beim Zinkkristall nur im Grenzfalle unendlicher Dehnung exakt erreicht werden, aber auch die Faserstruktur stellt sich ja nicht mathematisch exakt ein.

Auch das Verhalten der polykristallinen Zinkdrähte steht hiermit nicht im Widerspruch. Denn man kann die Struktur solcher Drähte als unvollkommen ausgebildete Faserstruktur deuten, indem man annimmt, daß sich hier die Gleitrichtung $[10\bar{1}0]$ eben nur unvollständig, und zwar bis auf eine Abweichung von 20° in die Drahtachse einstellt.

Ähnlich hatten auch H. Mark und K. Weissenberg¹⁾ die Struktur der Folien zu erklären versucht, indem sie annahmen, daß beim Walzen eine Gleitrichtung in die Walzrichtung und die zugehörige Gleitebene in die Walzebene gelangt.

3. Wettstreit mehrerer Gleitrichtungen. Die Grundvorstellung dieser vorgeschlagenen Erklärung möchte ich auch in der Folge

¹⁾ ZS. f. Phys. 12, 58, 1922.

beibehalten, doch soll zum weiteren Ausbau derselben noch ein neues, die Deutung der Ergebnisse wesentlich veränderndes Element eingeführt werden.

Beibehalten soll namentlich die Annahme werden, daß der Mechanismus, durch den sich die Umorientierung des Zinkkristalldrahtes vollzieht, auch die Umorientierung der Kristallite bei der Deformation des Polykristalles bewirkt, daß es sich also hier wie dort um eine Biegegleitung handelt. Auch das Prinzip, daß sich der Kristallit bei der Deformation des Haufwerkes auch im einzelnen so verhält, als würde man ihn für sich allein der gleichen Deformation unterwerfen, soll weiter verwendet werden. Und schließlich auch die Beziehung, zufolge deren sich bei fortschreitender Dehnung die betätigte Gleitrichtung unter immer spitzerem Winkel zur Dehnungsrichtung einstellt.

Neu soll hierzu nun auch der bisher nicht berücksichtigte Umstand treten, daß bei Dehnung eines Kristalles namentlich bei kubischen Gittern die verschiedenen möglichen Gleitrichtungen miteinander konkurrieren können. Hierdurch verschiebt sich das Bild etwa folgendermaßen.

Betätigen sich in ein und demselben Kristall zwei verschieden gelegene Gleitrichtungen, etwa die Richtungen I und II, so nähern sich I und II abwechselnd der Drahtachse, und zwar gehen diese Bewegungen in der jeweils von der Drahtachse und der betreffenden Gleitrichtung bestimmten Ebene vor sich. Unter solcher wackelnder Bewegung würde sich das Gitter so lange drehen, bis die Ebene der beiden Gleitrichtungen sich in die Drahtachse eingestellt hat. Wofern nunmehr die Gleitungen entlang I und II in gleichem Maße erfolgen, bleibt die erreichte Gitterstellung konstant. Nimmt man speziell an, daß I und II identische Richtungen, z. B. zwei Würfelflächendiagonalen sind, und daß deren Gleitfähigkeit nur von den Winkeln abhängt, die sie mit der Zugachse einschließen, so würde demnach eine Gitterlage, bei der die Drahtachse mit der Winkelhalbierenden der Flächen-diagonalen zusammenfällt, unverändert erhalten bleiben können.

Ob ein solcher Zustand bei fortschreitender Dehnung auch wirklich erhalten bleibt, hängt allerdings noch davon ab, ob er stabil ist, also ob das Überhandnehmen der Gleitung entlang der Gleitrichtung I und die damit verbundene Annäherung derselben an die Drahtachse und gleichzeitige Entfernung der Gleitrichtung II von dieser Achse die Gleitfähigkeit von II gegenüber I begünstigt oder behindert. Nur im ersteren Fall ist die Konfiguration stabil, — wo-

gegen sich im letzteren Fall die Gleitrichtung I unbegrenzt der Drahtachse nähern würde.

In ihrer kürzlich erschienenen Arbeit über die Vorgänge bei der Dehnung eines Al-Kristalles weisen G. J. Taylor und C. F. Elam¹⁾ einen Fall nach, in dem der oben beschriebene Wettstreit zweier Gleitrichtungen in der Tat vor sich gegangen ist. — Dabei zeigt sich, daß bei Al die Gleitfläche (111) und die Gleitrichtung [110] ist.

Bei Beginn des Versuches von Taylor und Elam war der Kristall so orientiert, daß eine [101]-Richtung einen Winkel von etwa 45° , eine andere einen Winkel von etwa 15° mit der Drahtachse einschloß. Bei Beginn der Dehnung betätigte sich dann zunächst jene Gleitrichtung, die den größeren Winkel mit der Drahtachse bildete, und das ging so lange vor sich, bis der Winkelabstand der beiden [101]-Richtungen etwa gleich geworden war (40—50 Proz. Dehnung), worauf sich dann auch die andere [101]-Richtung in Bewegung setzte.

Die genannten Autoren schließen hieraus, daß sich bei fortgesetzter Dehnung eine Winkelhalbierende der Würfelfächendiagonalen (und zwar eine [112]-Richtung) parallel zur Drahtachse stellen würde und dieser Zustand stationär erhalten bliebe. Das Reißen des Probestückes (bei 78 Proz. Dehnung) hinderte die Prüfung dieser Schlußfolgerung.

Man sieht also, daß der Wettstreit verschiedener Gleitrichtungen eine neue Möglichkeit eröffnet, die Einstellung einer rationellen Richtung in die Dehnungsrichtung zu erklären. Andererseits erkennt man aber auch, daß das spezielle Ergebnis, zu dem uns die Betrachtung des Vorganges der Gleitung an zwei Gleitrichtungen geführt hat, zunächst nicht im Einklang mit den beobachteten Faserstrukturen steht. Denn es stellt sich bei Dehnung eines polykristallinen Aluminiumdrahtes (wie oben mitgeteilt) die Raumdiagonale oder die Würfelkante und nicht die [112]-Richtung in die Dehnungsachse ein.

Das scheint uns aber nur gegen die spezielle Folgerung von Taylor und Elam zu sprechen und nicht gegen die Eignung des Wettstreitprinzips zur Erklärung der Deformationsstrukturen. Damit der Widerspruch verschwindet, muß man einen Schritt weitergehen und die Gesamtheit der im kubischen Gitter identischen [110]-Richtungen als Gleitrichtung mit in Betracht ziehen. Dann gelangt man, wie wir später zeigen wollen, zu Resultaten, die mit den gefundenen Strukturen der Drähte und Folien durchaus im Einklang stehen.

¹⁾ l. c.

4. Gleitrichtungen in Metallen. Die Beurteilung der Frage nach der Entstehung der Strukturen deformierter Metalle wird besonders durch den Umstand erschwert, daß für die eine der beiden wichtigen Metallgruppen, nämlich für jene mit raumzentriert-kubischem Gitter, die kristallographische Indizierung der Gleitrichtung unbekannt ist.

Es scheint uns aber, daß die bei anderen Metallen vorliegenden Erfahrungen ausreichen, um auf die unbekannte Gleitrichtung schließen zu können. Denn es zeigt sich regelmäßig, wie die untenstehende Tabelle 2 zeigt, daß stets die dichtestbelegte Gerade des Gitters als beste Gleitrichtung auftritt, und man wird somit schließen, daß dies auch für die raumzentriert-kubischen Metalle der Fall ist und daß hier $[111]$ die Gleitrichtung ist. Man wird die zu diesem Schlusse führende Regel um so eher anerkennen, als sie von strukturtheoretischem Standpunkt am naheliegendsten ist und auch noch durch das später beschriebene Verhalten der $[111]$ -Richtung im gedehnten bzw. gewalzten Material mit raumzentriert-kubischem Gitter gestützt wird.

Tabelle 2.

Metall	Kristallsystem	Gleitrichtung	Dichteste Gittergerade
Zink	hexagonal	$[10\bar{1}0]^1)$	$[10\bar{1}0]^5)$
Zinn	tetragonal	$[001]^2)$	$[001]^6)$
Wismut . .	rhomboedrisch, nahezu kubisch	$[101]$ und $[\bar{1}10]^3)$	$[101]$ und $[\bar{1}10]^7)$
Aluminium .	kubisch-flächenzentriert	$[\bar{1}01]^4)$	$[101]$

5. Die Faserstruktur gedehnter Drähte. Wollte man sich auf Grund der Vorstellung vom Wettstreit der Gleitrichtungen darüber klar werden, welche Anordnungen der Gleitrichtungen durch den Dehnungs- oder Walzvorgang herbeigeführt werden können, so kommt man zu einer ziemlich großen Zahl möglicher Fälle. Da man zurzeit keinen sicheren Standpunkt hat, um zwischen diesen zu wählen, so wollen wir sie hier nicht alle diskutieren, sondern zunächst ein Bild darüber geben, welche Lage die Gleitrichtungen im bearbeiteten Metall tatsächlich einnehmen. Es finden sich dabei einfache Regeln, die auch in die Ausbildung der Strukturen Einblick gewähren.

¹⁾ Mark, Polanyi, Schmid, l. c.

²⁾ Mark, Polanyi, Die Naturw. **11**, 256, 1923.

³⁾ Unveröffentl. Beob. von Polanyi und Schmid.

⁴⁾ Taylor und Elam, l. c.

⁵⁾ Auf Grund der von Hull (Phys. Rev. **17**, 571, 1921) angegeb. Struktur.

⁶⁾ Auf Grund der von Mark und Polanyi l. c. angegebenen Struktur.

⁷⁾ Auf Grund der von Ogg (Phil. Mag. **42**, 163, 1920) angegebenen Struktur.

Tabelle 3. Stellung der Gleitrichtung zu den Symmetrieachsen.

Flächenzentriert-kubisches Gitter (Gleitrichtung [101])			Raumzentriert-kubisches Gitter (Gleitrichtung [111])		
Es stehen zu:			Es stehen zu:		
[111]	[100]	[101]	[101]	[100]	[111]
drei unt. 35° drei unt. 90°	vier unt. 45° zwei unt. 90°	vier unt. 60° eine unt. 90° eine unt. 0°	zwei unt. 35° zwei unt. 90°	vier unt. 55°	drei unt. 72° eine unt. 0°

Diese Regeln zeigen sich an Hand der Tabelle 3, in der die Symmetrieachsen des kubischen Gitters nach den Winkeln geordnet sind, die sie mit der [101]-Richtung bzw. mit den [111]-Richtungen einschließen. Wie erinnerlich, ist erstere die Gleitrichtung im flächenzentrierten, letztere (unserer Annahme gemäß) die Gleitrichtung im raumzentriert-kubischen Gitter. Die Reihenfolge der Achsen ist so gewählt, daß der Winkelabstand jener Gleitrichtungen, die einen schiefen Winkel mit der Achse einschließen, in der Reihe zunimmt.

Man erkennt sofort folgende Beziehung zur Faserstruktur: Eine Symmetrieachse stellt sich um so eher in die Drahtachse ein, je spitzer der (schiefe) Winkel ist, den sie mit der Gleitrichtung einschließt. Ist dieser Winkel genügend groß (über 45°), so findet sich die Achse in Parallelstellung zum Draht nicht mehr vor.

Man findet nämlich (wie in Tab. 1 zu sehen) bei flächenzentriert-kubischen Metallen am häufigsten [111] parallel zur Drahtrichtung, wobei die Gleitrichtungen 35° mit dieser einschließen. Zweit häufigst stellt sich [100] in die Drahtachse ein, mit einer Winkelstellung von 45° zur Drahtachse. Die [101]-Richtung, welche 60° zur Gleitrichtung einschließt, kommt in paratroper Stellung nicht mehr vor.

Ähnlicherweise sieht man bei raumzentriert-kubischen Metallen nur diejenige Achse in der Drahtrichtung stehen, deren Winkel zur Gleitrichtung 35° beträgt, wogegen die Achsen mit 55° - und 72° -Winkeln in dieser Stellung nicht auftreten.

Vom Standpunkte des Gleitrichtungen-Wettstreites läßt sich diese Regel durchaus verstehen. Sie ergibt sich notwendig, wenn man annimmt: 1. daß die Gleitfähigkeit einer Richtung bei etwa 45° bis 54° -Stellung zur Dehnungsachse maximal ist; 2. daß Gleitrichtungen, die quer unter 90° zur Dehnungsachse liegen, sich so verschwindend selten betätigen, daß man sie außer acht lassen darf¹⁾.

¹⁾ Es soll nicht angenommen werden, daß eine gegen die Dehnung „stabile“ Gitterlage während des Dehnungsvorganges dauernd erhalten bleibt. Es können

Die Wiederholung der oben in Abschnitt 3 verwendeten Stabilitätsbetrachtung bezüglich der Drehungen des Gitters während der Dehnung führt dann sofort zum Ergebnis, daß nur solche Konfigurationen gegen den Dehnungsvorgang stabil sind, bei denen alle nicht querliegenden Gleitrichtungen gleiche Winkel einschließen, welche kleiner als der angenommene Winkel maximaler Gleitfähigkeit sind. Ist die Gleitfähigkeit gerade maximal, so erscheint die Gitterlage wenig stabil (indifferent), weil virtuelles Herausskippen keine zurücktreibende Kraft zur Folge hat. Eine solche tritt nur in solchen Stellungen auf, wo die Gleitfähigkeit mit abnehmendem Winkel zwischen Gleitrichtung und Kraftachse abnimmt, und zwar um so stärker, je größer dieser Abfall ist. Da die Steilheit des Abfalls mit der Entfernung vom Maximum der Gleitfähigkeit wachsen dürfte, so versteht man, daß die Lagen mit spitzeren Winkeln zwischen Gleitrichtung und Kraftachse stabiler sind und daher häufiger auftreten.

Das Vorhandensein eines Maximums der Gleitfähigkeit zwischen 45° und 54° ist wohl so zu erklären, daß beim Herausskippen aus der symmetrischen Lage die wirksame Schubspannung $\cos \lambda \sin \delta$ ¹⁾ für λ -Werte von etwa 50° am größten wird.

Es ist wohl anzunehmen, daß es im flächenzentrierten bzw. raumzentrierten Würfelgitter auch noch andere, wenn auch weniger gute Gleitrichtungen gibt als $[101]$ bzw. $[111]$ und daß auch diese an dem Gleitrichtungen-Wettstreit teilnehmen. Jedoch scheint dies das Bild der Faserstruktur nicht wesentlich zu beeinflussen.

Für die Struktur gedehnter Zn-Drähte ergibt sich, da die $[10\bar{1}0]$ -Richtungen alle in einer Ebene liegen, vom Standpunkt des Gleitrichtungen-Wettstreits nichts wesentlich Neues, so daß wir hier die alte Erklärung (vgl. Abschn. 2) gelten lassen können.

6. Die Struktur gewalzter Folien. Auch die Folienstruktur läßt sich vom Standpunkt eines Gleitrichtungen-Wettstreits diskutieren.

Zunächst läßt sich auch hier auf Grund geometrischer Beziehungen eine gewisse Regelmäßigkeit in der Anordnung der Gleitrichtungen finden. Es kommt dabei sowohl die Lage derselben relativ zur Folienebene als auch relativ zur Walzrichtung in Betracht.

im Gegenteil die Gitterlagen während der Dehnung in jedem Korn beliebig oft wechseln. Es wird aber die mittlere Verweilzeit in den einzelnen Gitterlagen um so größer sein, je stabiler sie sind.

¹⁾ Die in der Gleitrichtung wirkende Schubkomponente der Zugkraft ist proportional $\cos \lambda$, wenn λ der Winkel zwischen Gleitrichtung und Kraftachse ist. Die durch diese Komponente in der Gleitfläche bewirkte Schubspannung ist proportional $\cos \lambda \sin \delta$, wenn δ der Winkel zwischen Gleitfläche und Kraftachse ist.

Tabelle 4. Winkelhalbierenden der Gleitrichtungen.

Flächenzentriert-kubisches Gitter (Gleitrichtung [101])		Raumzentriert-kubisches Gitter (Gleitrichtung [111])	
Geraden	Ebenen	Geraden	Ebenen
a) unter 30° [112] und (101)		α unter 30° [101] und (100)	
b) unter 45° [100] und (100)		β unter 54° [100] und (101)	
c) unter 60° [101] und (112)			

Einen Überblick über diese Lagen gibt Tabelle 4, in der die winkelhalbierenden Ebenen und Geraden der [101]-Richtungen einerseits und der [111]-Richtungen andererseits angegeben sind. Die Ebenen und Geraden stehen in der Reihenfolge der Winkel, die sie mit den Gleitrichtungen einschließen.

Man erkennt durch Vergleich mit Tabelle 1 sofort eine Regel, die analog derjenigen ist, die wir aus Tabelle 3 gewonnen haben: In der Walzrichtung liegen Gittergeraden, welche den Winkel zwischen zwei Gleitrichtungen halbieren, und zwar sind sie in dem Maße bevorzugt, je spitzer der Winkel ist, den sie teilen. Ist jener Winkel genügend groß (über 90°), so tritt die winkelhalbierende Gerade nicht mehr in der Walzrichtung auf.

Eine ähnliche Regel gilt für die Gitterebenen, die sich in die Walzebene einstellen. Es sind dies die Winkelhalbierenden der spitzen oder zum mindesten rechten Winkel, den die Gleitrichtungen miteinander einschließen.

Dieser Befund dürfte folgenden Sinn haben. Den Walzvorgang kann man sich zusammengesetzt denken aus einem in der Walzrichtung wirkenden Schub und aus einem normal zur Walzfläche wirkenden Druck. Der erste Vorgang allein würde eine bloße Dehnung der Kristalle nach der Walzrichtung bewirken, der zweite eine Ausbreitung derselben in die Walzebene. Wäre in jedem Kristall nur eine Gleitrichtung und eine Gleitebene wirksam, so würde die Schubkraft eine Einstellung dieser Gleitrichtung in die Walzrichtung bewirken. Die Druckkraft würde dagegen hiervon ganz unabhängig eine Einstellung der Gleitebene in die Walzebene erzwingen. Insgesamt würde die Schub- und Druckwirkung des Walzens an einem solchen Kristall die Gleitrichtung in die Walzrichtung und gleichzeitig die Gleitebene in die Walzebene bringen. Man sieht also, daß bei Ausschluß des Gleitrichtungen-Wettstreits die Struktur von Folien aus flächenzentrierten Metallen so wäre, daß die [101]-Richtung in der Walzrichtung liegt und die (111)-Ebene in der Walzebene. Nimmt man auf Grund der

Belegungsdichte an, wie wir es oben getan haben, daß bei raumzentrierten Gittern die Gleitrichtung $[111]$ und die Gleitfläche (101) ist, so folgt, daß bei Folien aus solchem Material $[111]$ in die Walzrichtung und (101) in die Walzebene zu liegen käme¹⁾.

Nun erkennt man aber sofort, daß eine solche Konfiguration beim Weiterwalzen nicht erhalten bleiben kann, da sie weder gegen den Schub noch gegen den Druck stationär ist.

Nehmen wir etwa den Fall des flächenzentrierten Gitters, so finden wir bei der angenommenen Struktur in der Ebene, die in der Schubrichtung normal auf der Walzfläche steht, also in der Ebene größter Schubspannungen, eine $[101]$ -Richtung unter 60° zur Walzebene vor. Der weiterwirkende Schub würde diese Gleitrichtung betätigen und ihren Winkelabstand von der Walzebene verkleinern. Auch gegen Druck wäre die angenommene Struktur nicht stationär, denn es steht eine (111) -Fläche unter 55° zur Walzebene geneigt, welche sich bei weiterer Druckwirkung betätigen und dabei in die Walzebene kippen würde.

Solche Labilitätsgründe liegen bei den tatsächlichen Folienstrukturen nicht vor, da sich stets eine der beiden Symmetrieebenen des Kristalls (100) oder (101) in der Walzebene vorfindet.

Die weiteren Einzelheiten der Folienstruktur versteht man, wenn man die plausible Annahme macht, daß bei gegebener Stellung einer Gleitrichtung zur Walzebene ihre Gleitfähigkeit stetig zunimmt, wenn ihr Winkelabstand von der Walzrichtung (bzw. der Ebene des größten Schubes) vermindert wird. Dann sind nur Konfigurationen stabil, bei denen zumindest eine Gleitrichtung in der Ebene des größten Schubes liegt. Da außerdem in der Walzebene eine Spiegelebene liegen muß, so folgt, daß in die Walzrichtung die Winkelhalbierenden der Gleitrichtungen zu liegen kommen.

Die Bevorzugung der spitzen Winkelhalbierenden ist wohl so zu deuten wie bei der Faserstruktur von Drähten das Hervortreten derjenigen Symmetrieachsen, die einen spitzen Winkel mit den Gleitrichtungen einschließen. Man muß auch hier ein Maximum der Gleitfähigkeit bei 45° bis 54° -Stellung zur Schubrichtung annehmen.

Die Einstellung einer bestimmten Ebene in die Walzebene und einer bestimmten Richtung in die Walzrichtung wären, den obigen Anschauungen gemäß, unabhängige Vorgänge. Der erstere würde

¹⁾ Diese Überlegung ist derjenigen analog, die H. Mark und K. Weissenberg zu ihrer oben erwähnten Erklärung der Folienstruktur führt.

der Schubwirkung, also der Verlängerung des Walzgutes, der zweite der Druckwirkung, also der Verbreiterung desselben entsprechen. Da beim Walzen die Verlängerung immer viel ausgiebiger ist als die Verbreiterung, so versteht man, daß die Strukturänderung, die sie zur Folge hat, sich viel präziser (mit kleinerer Verwackelung) einstellt als jene, die der Verbreiterung entspricht (vgl. oben Abschn. 1).

Unsere Auffassung wird noch durch die Beobachtung von Johnson¹⁾ gestützt, wonach Verlängerung und Verbreiterung zuweilen tatsächlich getrennt verlaufen.

7. Beziehungen zur Verfestigung. Bei einer früheren Gelegenheit²⁾ habe ich darauf hingewiesen, daß die hochgradige Verfestigbarkeit von Einzelkristallen durch Kaltbearbeitung dagegen spricht, daß die Deformationsstruktur die Grundlage der Verfestigung des Kristallhaufwerkes ist. Den gegenteiligen Standpunkt vertritt in einer inzwischen erschienenen Arbeit F. Körber³⁾ und stützt diese Anschauung darauf, daß nach dem oben mitgeteilten röntgenographischen Befund der Faserstruktur von gedehnten Drähten sich Symmetrieachsen der Kristallite in die Drahtachse einstellen. Wie Körber hervorhebt, kann nur bei solcher symmetrischen Lage der Gleitebenen zur Drahtachse der Schubwiderstand auf der Gleitebene einen Höchstwert annehmen, da die Drehung aus der symmetrischen Lage auf wenigstens einer Gleitebene eine Abnahme des Schubwiderstandes zur Folge haben müßte.

Ich möchte freilich nicht bestreiten, daß die Dehnbarkeit von der Gitterorientierung abhängt und bei symmetrischer Stellung des Gitters zur Drahtachse ein zumindest relatives Minimum haben muß. Es müßte sich allerdings noch zeigen, daß dieses Minimum bei den wirklich gefundenen Faserstrukturen ein absolutes ist. Die wesentliche Schwierigkeit sehe ich jedoch auf der numerischen Seite der Frage.

Die Elastizitätsgrenze⁴⁾ von Aluminium-Einzelkristallen fand Wetzel⁵⁾ zu 2,4—3,4 kg/mm², wogegen Aluminium von gleicher Zusammensetzung in maximal verfestigtem Zustande bis zu 25 kg/mm² Spannung aushält. Berechnet man demgegenüber das Verhältnis der Zugkräfte, die man an einen Aluminiumkristall anlegen muß, um gleiche Schubspannung in der Gleitrichtung entlang der Gleitebene zu be-

¹⁾ Engineering 1920, Augustnummer.

²⁾ ZS. f. Elektrochem. 28, 16, 1922.

³⁾ Stahl u. Eisen 1922, S. 368 u. Mitteilungen des Kaiser Wilhelm-Instituts für Eisenforschung 1922.

⁴⁾ Spannung, bei der 0,2 Proz. bleibende Dehnung eintritt.

⁵⁾ Mitteilung des Kaiser Wilhelm-Instituts für Metallforschung 1, 1922.

wirken, einerseits bei günstiger Stellung von Gleitrichtung und Gleitfläche (unter 45° zur Zugachse), andererseits bei ungünstigster Stellung des Gitters, nämlich wenn der Zug parallel zur Raumdiagonale wirkt, so erhält man das Verhältnis 1:0,54. Wenn also im Gußstück alle Kristalle gerade am günstigsten orientiert wären und im maximal verfestigten alle in die ungünstigste Lage gelangen würden, könnte die Elastizitätsgrenze knapp auf das Doppelte steigen. Da beide Annahmen sicher nicht erfüllt sind, kann die Orientierung überhaupt nur einige Prozente betragen und nur einen sehr geringen Teil der wirklich gefundenen bis zu zehnfachen Verfestigung ausmachen.

Zusammenfassung.

Es ist versucht worden, das Prinzip des Wettstreites gleichwertiger Gleitrichtungen zu verwerten, um die Deformationsstruktur aus einfachen Voraussetzungen zu verstehen.

Die gefundenen Faserstrukturen lassen sich ableiten, wenn man die plausible Annahme macht, daß die Gleitung am leichtesten vor sich geht, wenn der Winkel zwischen Kraftachse und Gleitrichtung etwas größer als 45° ist.

Die Folienstrukturen ergeben sich unter folgenden Annahmen:

1. Der Walzenvorgang ist zusammengesetzt aus einer Druckwirkung normal zur Walzebene und einer Schubwirkung in der Walzrichtung.
2. Eine Gleitfläche betätigt sich am besten, wenn ihr Winkel zur Walzebene 45° beträgt.
3. Eine Gleitrichtung wirkt um so besser, je kleiner der Winkel ist, den sie mit der Ebene größter Schubspannung einschließt.

Das Versuchsmaterial reicht nicht aus, um dem Rückschluß auf die Voraussetzungen Sicherheit zu verleihen. Man wird sie auf Grund der obigen Gedankengänge korrigieren können, wenn sich das als notwendig erweist.

Das β -Strahlenspektrum von UX_1 und seine Deutung.

Von Lise Meitner in Berlin-Dahlem.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 26. Juni 1923.)

Die Frage, ob beim Zerfall β -strahlender Substanzen das aus dem Kern austretende Elektron primär eine definierte Geschwindigkeit besitzt, ist für die Auffassung des Zerfallsmechanismus von grundlegender Bedeutung. Die Annahme, daß die den Atomzerfall bedingenden Kernelektronen keine bestimmte charakteristische Geschwindigkeit haben, sondern ein in weiten Grenzen sich erstreckendes kontinuierliches Spektrum bilden, ist zuerst von J. Chadwick ¹⁾ gemacht und dann von C. D. Ellis ²⁾ weiter entwickelt worden. Nach C. D. Ellis geht dem Vorgang der β -Strahlenumwandlung die Emission monochromatischer γ -Strahlen voraus, die im Kern durch Quantensprünge der Kernelektronen erzeugt werden. Bei diesen Übergängen gelangt ein Elektron schließlich in eine Lage, die eine Instabilität des Kernes bedingt, so daß ein Zerfall des Kernes unter Emission des Elektrons eintritt. Die emittierten Elektronen besitzen dabei keine definierte Geschwindigkeit, sondern sind über einen kontinuierlichen Geschwindigkeitsbereich verteilt. Die β -Strahlenlinien werden von Elektronen gebildet, die durch die γ -Strahlen aus K -, L -, M - usw. Niveaus herausgeworfen werden. Demgegenüber habe ich zu zeigen versucht ³⁾, daß auch die Kernelektronen primär ganz bestimmte für den Kern charakteristische Geschwindigkeiten besitzen und daß das sogenannte kontinuierliche Spektrum auf sekundäre Einflüsse zurückzuführen ist.

Eine besondere Schwierigkeit für die Ellisse'sche Auffassung bieten die Fälle von β -Strahlenumwandlung, bei denen keine γ -Strahlung nachgewiesen werden konnte, wie z. B. bei den Wismutisotopen RaE und ThC . Beim RaE ist ein sehr kräftiges β -Strahlenband zwischen etwa 90 und 75 Proz. Lichtgeschwindigkeit vorhanden, aber keine Spur einer γ -Strahlung. Dagegen wurde die für Wismut charakteristische K - und L -Strahlung beobachtet ⁴⁾, die also hier unbedingt durch die β -Strahlung angeregt sein muß, und deren Anregung eine Verwaschung der ursprünglich homogenen β -Strahlung bedingen wird. Dem ThC scheinen nur ganz schnelle Strahlen von 95 Proz. Lichtgeschwindigkeit

¹⁾ J. Chadwick, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 383, 1914.

²⁾ C. D. Ellis, Proc. Roy. Soc. **99**, 261, 1921; ZS. f. Phys. **10**, 303, 1922.

³⁾ L. Meitner, ZS. f. Phys. **9**, 181, 145; **11**, 35, 1922.

⁴⁾ J. Szmidt, Phil. Mag. (6) **28**, 527, 1914.

anzugehören und trotz sehr genauer Untersuchung konnte keinerlei γ -Strahlung festgestellt werden ¹⁾).

Eine auffallende Stellung in dieser Hinsicht nimmt auch das UX ein. Das UX besteht aus den beiden Körpern UX_1 und UX_2 . Da das UX_2 eine Halbwertszeit von nur 1,17 Minuten besitzt, während das UX_1 erst in 24 Tagen zur Hälfte zerfällt, so hat man im allgemeinen die beiden Körper immer im Gleichgewicht.

Es ist nun seit langem bekannt gewesen, daß $U(X_1 + X_2)$ eine auffallend geringe γ -Strahlung besitzt. F. Soddy und A. S. Russell ²⁾ fanden, daß die durchdringende (durch 1 cm Blei) gemessene γ -Strahlung auf gleiche schnelle β -Strahlung berechnet für UX 50 mal schwächer ist als für RaC und daß das Verhältnis von γ - zu β -Strahlung, wenn alle weichen Strahlen mitgemessen wurden, beim UX 18 mal kleiner ist als beim RaC . Was die β -Strahlen betrifft, so war, noch vor der Erkenntnis, daß UX aus zwei Substanzen besteht, festgestellt worden, daß im wesentlichen zwei Hauptgruppen von β -Strahlen mit den Absorptionskoeffizienten in Aluminium von $\lambda = 510 \text{ cm}^{-1}$ und $\lambda = 15 \text{ cm}^{-1}$ vorhanden seien. Nach der Entdeckung, daß UX sich aus dem Thorisotop UX_1 und dem Protaktiniumisotop UX_2 zusammensetzt, bewiesen K. Fajans und O. Göhring ³⁾ in einer sehr sorgfältigen Untersuchung, daß UX_2 durchdringende und nur durchdringende β -Strahlen besitzt, die mit den von $UX_1 + UX_2$ ausgesendeten schnellen β -Strahlen identisch sind. Und sie zeigten ferner, daß die langsamen β -Strahlen dem UX_1 angehören und daß dasselbe keine nachweisbaren schnellen β -Strahlen aussendet.

Eine Aufnahme des magnetischen β -Strahlenspektrums von $UX_1 + X_2$ wurde von O. v. Baeyer, O. Hahn und L. Meitner ⁴⁾ ausgeführt. Die Aufnahme ergab eine sehr intensive nach der Seite der schnellen Strahlen sehr scharf begrenzte Gruppe von 96 Proz. Lichtgeschwindigkeit, ferner ein verwaschenes Maximum bei 82 Proz., ein schwaches Band von 59 Proz. und zwei scharfe Linien von 48 und 52 Proz. Lichtgeschwindigkeit. Nach den oben genannten Resultaten von Fajans und Göhring sind die beiden schnellen Gruppen dem UX_2 , die langsamen Gruppen dem UX_1 zuzuschreiben.

Es erschien nun vom Standpunkt der eingangs erwähnten Fragestellung aus interessant, eine genauere Untersuchung dieses Spektrums vorzunehmen.

¹⁾ O. Hahn und L. Meitner, Phys. ZS. **14**, 873, 1913.

²⁾ F. Soddy und A. S. Russell, Phil. Mag. (6) **18**, 620—649, 1909.

³⁾ K. Fajans und O. Göhring, Phys. ZS. **14**, 877—884, 1913.

⁴⁾ O. v. Baeyer, O. Hahn und L. Meitner, Phys. ZS. **15**, 649, 1914.

Bei Versuchen mit UX bietet die geringe Stärke der herstellbaren Präparate eine beträchtliche Schwierigkeit. Das UX ist bekanntlich ein Zerfallsprodukt des Urans, und zwar enthält 1 kg Urannitrat eine Menge UX, deren β -Strahlung der β -Strahlung von etwa 0,15 mg Ra C entspricht. Um aber ein Präparat von nur 1 mg Strahlungsstärke zu haben, müssen sehr große Mengen Urannitrat verarbeitet werden, da erstens die Herstellung des UX aus dem Uran nicht quantitativ möglich ist, außerdem aber aus dem gewonnenen Präparat, da eine lineare Strahlungsquelle für die Versuche erforderlich ist, das UX elektrolytisch auf einen ganz dünnen Draht niedergeschlagen werden muß. Diese elektrolytische Abscheidung gelingt im besten Fall zu etwa 50 bis 60 Proz. und die erhaltenen UX-Präparate waren daher meistens recht schwach. Die Abtrennung des UX vom Uran erfolgte in der von F. Soddy und A. Russell angegebenen Weise¹⁾ durch mehrfaches Umkristallisieren aus wässriger Lösung. Die Konzentrierung des UX bzw. Befreiung von den begleitenden Verunreinigungen — für die Elektrolyse ist eine möglichst substanzfreie Konzentration notwendig — geschah nach einer von O. Hahn angegebenen Methode²⁾, die das UX an Bruchteile von Milligrammen Substanz zu konzentrieren gestattet. Die salzsaure Lösung des UX wurde dann elektrolysiert und das UX auf Platindrähte von 0,3 mm Dicke und etwa 0,6 bis 0,8 cm Länge kathodisch niedergeschlagen.

Die so gewonnenen Präparate entsprachen in wechselnder Stärke einer UX-Menge, die mit 1 bis 4 kg Urannitrat im Gleichgewicht ist.

Die Untersuchung des β -Strahlenspektrums geschah einerseits nach der Danyszschen Methode in starken Magnetfeldern, andererseits nach der älteren Rutherford'schen Methode, die mit viel geringeren Aufspaltungen arbeitet.

Die Apparaturen waren die gleichen, wie ich sie in den früheren Arbeiten verwendet hatte.

Bei den Versuchen nach der Rutherford'schen Methode in einer geeichten Magnetspule wurden meistens Felder von 180 bis 200 Gauß verwendet, während die Aufnahmen von O. v. Baeyer, O. Hahn und L. Meitner³⁾ bei 138,5 Gauß ausgeführt worden waren. Die erhaltenen Spektren bestätigten, abgesehen von der besseren Trennung der einzelnen β -Strahlengruppen infolge der stärkeren Aufspaltung, vollkommen die früher erhaltenen Befunde. Außer den schnellen β -Strahlengruppen zeigen die Aufnahmen ein schwaches, aber deutlich erkennbares

¹⁾ l. c.

²⁾ O. Hahn, ZS. f. phys. Chem. **103**, 469, 1923.

³⁾ l. c.

verwaschenes Band bei rund 59 Proz. Lichtgeschwindigkeit und zwei Linien bei 48 und 52 Proz. Lichtgeschwindigkeit. Zwischen den schnellen Gruppen, die sich etwa bis 82 Proz. Lichtgeschwindigkeit erstrecken, und den langsamen von 59 Proz. liegt ein Gebiet minimaler Schwärzung, was auch die für einzelne Platten vom Staatslaboratorium in Hamburg freundlichst ausgeführten Photometerkurven bestätigen.

Die genaue Ausmessung der erhaltenen Spektren ergab für das Gebiet der langsamen Strahlen, das ja allein für UX_1 in Frage kommt, folgende Durchschnittswerte der Hq , bzw. der Geschwindigkeiten β (in Prozenten der Lichtgeschwindigkeit gemessen), wobei H die Stärke des Magnetfeldes in Gauß und q den aus den erhaltenen Ablenkungen berechneten Krümmungsradius in Zentimetern bedeutet.

Tabelle 1.

Hq	β
927	0,48
1029	0,52
1163	0,581

Der Wert von $Hq = 1163$ entspricht dem Schwerpunkt des verwaschenen Bandes. Eine genaue Ausmessung seiner Breite ist wegen der geringen Intensität und der Unschärfe besonders nach der Seite der kleinen Geschwindigkeiten nicht möglich. Außerdem spielt für diese relativ kleinen Geschwindigkeiten auch die Dicke der Schicht, in der das UX elektrolytisch auf dem Draht niedergeschlagen wird, schon eine merkbare Rolle. Obwohl diese Schichtdicken nur sehr kleine Bruchteile von Millimetern betrugen, machten sich doch bei den verschiedenen Versuchen ihre etwas wechselnden Werte bemerkbar, derart, daß sowohl die Intensität und Breite der Linien von $\beta_1 = 0,48$ und $\beta_2 = 0,52$, als auch Intensität und Breite des Bandes schwankten. Die größte beobachtete Breite dieses Bandes umfaßte einen Hq -Bereich von 1264 bis 1210, was einem Geschwindigkeitsintervall von $\beta = 0,598$ bis $\beta = 0,566$ entspricht. Die zugehörigen Energien sind bzw. 2,00 und $1,72 \cdot 10^{-7}$ Erg. Es handelt sich also um ein relativ recht schmales Band.

Um zu sehen, ob etwa noch weitere Linien vorhanden sind, wurden Aufnahmen nach der Danyszschen Methode im Felde eines Dubois-schen Halbringmagneten mittlerer Größe ausgeführt. Die verwendeten Feldstärken lagen zwischen 465 und 700 Gauß. Die Eichung des Feldes war durch eine kleine Induktionsspule erfolgt und konnte — etwa durch die langsamste Linie — kontrolliert werden.

Die erhaltenen photographischen Aufnahmen ließen deutlich an Stelle der früher beobachteten zwei Linien drei scharfe Linien, dagegen keinerlei Andeutung des verwaschenen Bandes von 59 Proz. Lichtgeschwindigkeit erkennen. Das entsprach durchaus den Erwartungen, denn dieses Band besitzt ja eine sich über etwa 6 Proz. erstreckende Inhomogenität. Und während diese bei der oben verwendeten Anordnung (sehr enger Spalt und kleine Aufspaltung durch die kleinen Felder) nur eine Breite von maximal 0,7 mm bedingt, entspricht ihr bei der Danyszschen Anordnung eine Auseinanderzerrung über mehr als 3 mm und dadurch eine Herabsetzung der an sich schon recht geringen Intensität, so daß sich das Band der Beobachtung entzieht. Ich habe auf diesen Nachteil der Danyszschen Anordnung und seine Bedeutung für das sogenannte kontinuierliche Spektrum in meiner letzten Arbeit hingewiesen ¹⁾. Die mit UX_1 erhaltenen Resultate zeigen wieder, daß die Danyszsche Methode die Trennung sehr naheliegender unscharfer Linien oder verwaschener Bänder nicht gestattet. Ich werde auf diesen Punkt und eine damit zusammenhängende neuere Arbeit von J. Chadwick und C. D. Ellis ²⁾ in einer späteren gemeinschaftlichen Mitteilung mit Herrn Pohlmeier zurückkommen.

Nachstehend ist eine der erhaltenen Aufnahmen wiedergegeben, die nach zehnstündiger Exposition bei 465 Gauß erhalten wurde.



Fig. 1.

Man erkennt deutlich drei Linien, deren $H\alpha$ und β -Werte in der Tabelle 2 zusammengestellt sind.

Tabelle 2.

$H\alpha$	β
927	0,48
1028	0,519
1057	0,529

Die beiden ersten Linien stimmen sehr befriedigend mit den laut Tabelle 1 erhaltenen Werten. Die dritte hier neu auftretende Linie war nach der Rutherford'schen Methode wegen der kleinen Auf-

¹⁾ L. Meitner, ZS. f. Phys. **11**, 51, 1922.

²⁾ J. Chadwick und C. D. Ellis, Proc. of Cambr. Phil. Soc. **21**, 274, 1922.

spaltungen nicht getrennt beobachtet worden. Dagegen fehlt hier aus den schon angegebenen Gründen das verwaschene Band.

Fassen wir die Resultate der beiden Versuchsreihen zusammen, so sehen wir, daß im Spektrum von $UX_1 + X_2$ im Gebiet der langsamen β -Strahlen (unterhalb 80 Proz. Lichtgeschwindigkeit) ein verwaschenes Band mit dem Schwerpunkt bei etwa 58 Proz. C und drei langsamere Linien vorhanden sind. Nach den angeführten Versuchen von Fajans und Göhring gehören alle diese β -Strahlen dem Thorisotop UX_1 an und stellen zugleich sein gesamtes β -Strahlenspektrum vor, da die schnelleren Strahlen (oberhalb 80 Proz. c) ausschließlich von UX_2 herrühren.

In der Tabelle 3 ist das β -Strahlenspektrum des UX_1 nochmals mit den zugehörigen Energien in Erg zusammengestellt. Für das verwaschene Band sind die Werte für den Schwerpunkt angegeben.

Tabelle 3.
 β -Strahlenspektrum von UX_1 .

	H_0	Energie	Intensität
1	1163 (Band)	$1,84 \cdot 10^{-7}$ Erg	schwach
2	1057	$1,54 \cdot 10^{-7}$ "	"
3	1028	$1,37 \cdot 10^{-7}$ "	mittel
4	927	$1,44 \cdot 10^{-7}$ "	"

Die hier angeführten Intensitäten sind nur sehr qualitative Schätzungen. Wie schon erwähnt, rufen bei so langsamen Strahlen schon kleine Schwankungen in der Schichtdicke der Strahlungsquelle beträchtliche Änderungen in der Intensität der Linien hervor, die sich natürlich für die langsameren Strahlen stärker geltend machen als für die schnellen. Die Aufnahmen mit den dünnsten Schichten von UX ließen aber einwandfrei erkennen, daß die Intensität der langsamen Linien 3 und 4 beträchtlich größer ist als die der Linie 2 und des Bandes 1. Bildet man die Energiedifferenzen der Linien 2, 3 und 4, so erkennt man, daß diese Linien bzw. aus dem N -, M - und L -Niveau des UX_1 stammen müssen. Da UX_1 isotop mit Thorium ist, so hat man für die Ablösungsarbeiten aus diesen Niveaus die für Thorium geltenden Werte einzusetzen, und zwar sollen, da ja alle diese Niveaus mehrfach sind, durchweg die mittleren Werte gewählt werden, also L_{II} , M_{III} und N_{IV} , wobei diese Buchstaben gleichzeitig die zu diesen Niveaus zugehörigen Energiewerte bezeichnen mögen. Nach

den Angaben von Bohr und Coster¹⁾ sind die derzeit genauesten Werte für Thorium

$$L_{II} = 0,3121 \cdot 10^{-7} \text{ Erg}, M_{III} = 0,641 \cdot 10^{-8} \text{ Erg}, N_{IV} = 0,11 \cdot 10^{-8} \text{ Erg}.$$

Addiert man diese Werte zu den gemessenen Energiewerten der β -Strahlen, so ergibt sich die Energie der auslösenden Strahlung:

$$E_1 + N_{IV} = 1,440 + 0,011 = 1,451 \cdot 10^{-7} \text{ Erg},$$

$$E_2 + M_{III} = 1,370 + 0,064 = 1,436 \cdot 10^{-7} \text{ Erg},$$

$$E_3 + L_{II} = 1,131 + 0,312 = 1,443 \cdot 10^{-7} \text{ Erg}.$$

Man erhält also für alle drei β -Strahlengruppen einen identischen Wert für die Energie der auslösenden Strahlung, was beweist, daß diese drei Gruppen von derselben Strahlung im UX_1 -Atom ausgelöst werden. Das Überraschende daran ist nun, daß dieser Energiewert mit der K_α -Strahlung des Thoriums übereinstimmt. Den beiden Linien K_{α_1} und K_{α_2} entsprechen nämlich die Energiewerte $E_K^{a1} = 1,4765 \cdot 10^{-7} \text{ Erg}$ und $E_K^{a2} = 1,4239 \cdot 10^{-7} \text{ Erg}$ und die Intensitäten der beiden Linien sind voneinander nicht sehr verschieden; nach A. Sommerfeld²⁾ ist das Intensitätsverhältnis etwa 10:8; nach einer neuen Untersuchung von M. Siegbahn und A. Začek³⁾ etwa 2:1. Der als Energie der auslösenden Strahlung berechnete Wert liegt gerade zwischen den beiden Werten und zeigt also, daß die auslösende Strahlung einfach die K_α -Strahlung des UX_1 -Atoms ist. Die Intensität der K_β - und K_γ -Linien ist so viel geringer als die der K_α -Linien, daß sie keine merkbare Wirkung ausüben können.

Die drei scharfen β -Strahlengruppen kommen also so zustande, daß die K_α -Strahlung L -, M - oder N -Elektronen herauswirft. Und zwar läßt sich leicht zeigen, daß diese Auslösung der Elektronen im selben Atom stattfinden muß, in dem die K_α -Strahlung emittiert wird, denn die wirksame UX_1 -Menge ist bei den stärksten Präparaten nur von der Größenordnung von 10^{-5} mg , und zwar in praktisch unendlich dünner Schicht auf einen Platindraht niedergeschlagen, so daß sehr viel mehr Platinatome als UX_1 -Atome vorhanden waren⁴⁾. Würde daher die Auslösung der Elektronen nicht im Entstehungsatom der K_α -Strahlung stattfinden, sondern in den umgebenden Atomen, so müßten dabei die Platinatome wesentlich wirksam sein, d. h. es müßten für die Ablösungsarbeiten der Elektronen die sehr viel kleineren für

¹⁾ M. Bohr und Coster, ZS. f. Phys. **12**, 350, 1923.

²⁾ A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien 1922.

³⁾ M. Siegbahn und A. Začek, Ann. d. Phys. (4) **71**, 187, 1923.

⁴⁾ Die UX_1 -Atome sind sogar direkt in Platinatome eingebettet, da sich bei der Elektrolyse immer Spuren von Platin mit ausscheiden.

Platin geltenden Werte und nicht, wie die Beobachtungen zeigen, die für das mit UX_1 isotope Thorium geltenden maßgebend sein.

Es ergibt sich nun die weitere Frage, wie die K_α -Strahlung im UX_1 -Atom angeregt wird, und es liegt nahe, die Anregung der K -Strahlung auf die Einwirkung des β -Strahlenbandes von rund 59 Proz. Lichtgeschwindigkeit zurückzuführen. Wie die Tabelle 3 zeigt, entspricht dem Schwerpunkt dieses Bandes eine Energie von $1,84 \cdot 10^{-7}$ Erg. Die Ablösungsgrenze der K -Serie des Thoriums liegt bei $1,736 \cdot 10^{-7}$ Erg. Diese β -Strahlen, die die primären β -Strahlen des UX_1 darstellen, werden nun, da ihre Energie so nahe an der K -Anregungsgrenze liegt, von den K -Elektronen des eigenen Atoms sehr stark absorbiert, weshalb auch das übrigbleibende β -Strahlenband eine sehr geringe Intensität besitzt. Die primären β -Strahlen werden also die K -Elektronen herauswerfen und dadurch die K -Serie anregen. Sie geben dabei ihre Energie nicht quantenhaft, sondern nach den zufälligen Stoßbedingungen ab, und wie die C. T. R. Wilsonschen Aufnahmen der β -Strahlenbahnen erkennen lassen, übertragen sie hierbei meistens keine merkbare kinetische Energie an die herausgeworfenen Elektronen. Außerdem aber kann wegen der kleinen Energiedifferenz von nur etwa $0,1 \cdot 10^{-7}$ Erg zwischen der Energie der primären β -Strahlung und der Ablösungsarbeit der K -Elektronen die maximale Geschwindigkeit der herausgeworfenen K -Elektronen nur etwa 15 Proz. Lichtgeschwindigkeit betragen, und so langsame Elektronen konnten bei der verwendeten Versuchsanordnung nicht erfaßt werden, selbst wenn sie in einheitlicher Geschwindigkeit vorhanden gewesen wären.

Die Deutung des beobachteten Spektrums ergibt sich also in folgender Weise:

Die primären β -Strahlen von etwa 59 Proz. C werfen K -Elektronen heraus, dadurch wird die K_α -Strahlung angeregt, die ihrerseits wieder L -, M - oder N -Elektronen auslöst, wobei sich der ganze Vorgang von der mit dem Kernzerfall verknüpften Aussendung des primären β -Strahls an bis zur Auslösung eines L -, M - oder N -Elektrons im selben Atom abspielt. Natürlich muß dabei auch die charakteristische L -, M -, usw.-Serie angeregt werden.

Um diese Deutung als lückenlos experimentell gestützt betrachten zu können, mußte noch der Nachweis erbracht werden, daß die von UX_1 ausgesandte γ -Strahlung wirklich mit der K_α -Strahlung des Thoriums identisch ist. Die γ -Strahlung des UX wurde in einer gemeinschaftlich mit O. Hahn ausgeführten Arbeit untersucht, deren Ergebnisse in einer folgenden Abhandlung wiedergegeben werden. Hier sei nur vorweggenommen, daß die Resultate die obigen Dar-

legungen bestätigen. Die Aufnahme der Absorptionskurven ergab das Vorhandensein einer γ -Strahlung, die in etwa 0,36 Blei zur Hälfte absorbiert wird, was einem $\frac{\mu}{\rho}$ von 1,70 entspricht. Bei der verwendeten Versuchsanordnung gelangten auch die unter großen Winkeln austretenden Strahlen noch in die Ionisierungskammer, so daß im wesentlichen der wahre Absorptionskoeffizient ohne Streuung gemessen wurde. Der gefundene Wert von $\frac{\mu}{\rho}$ entspricht daher recht gut den Werten für den wahren Absorptionskoeffizienten in Blei, wie man ihn nach den Messungen von Richtmyer¹⁾ u. a. für die K_α -Strahlung des Thoriums erwarten muß, wenn man berücksichtigt, daß die K_α -Strahlung des Thoriums nach der kurzwelligen Seite der K -Absorptionsgrenze von Blei liegt. Außerdem konnte gezeigt werden, daß diese Strahlung von rund 0,36 mm Blei Halbwertsdicke dem UX_1 angehört und daß dieses keine andere durchdringendere Strahlung besitzt. Damit ist erwiesen, daß die gesamte γ -Strahlung des UX_1 aus seiner charakteristischen Strahlung, vor allem der K -Strahlung besteht, eine wirkliche aus dem Kern kommende γ -Strahlung ist gar nicht vorhanden.

Dieses Resultat ist mit der eingangs erwähnten Auffassung von C. D. Ellis, wonach der primäre Vorgang bei der β -Strahlenumwandlung die Emission monochromatischer Kern- γ -Strahlungen sei, unvereinbar und bietet wieder eine Stütze für die von mir vertretene Meinung, daß die β -Strahlen ebenso wie die α -Strahlen primär mit einer definierten für den Kern charakteristischen Geschwindigkeit emittiert werden. Daß die primären β -Strahlen ein etwas verwaschenes Band (maximale sichtbare Verwaschung 6 Proz. der primären Geschwindigkeit) bilden, ist durch sekundäre Prozesse bedingt. Die β -Strahlen werfen äußere Elektronen heraus, was hier ja durch das starke Auftreten der charakteristischen K -Strahlung bewiesen ist. Sie werden aber auch L -, M - usw. Elektronen auslösen, wenn auch in viel geringerer Menge, und die Ablösung der L -Elektronen würde ungefähr der beobachteten maximalen Verwaschung entsprechen. Indessen mag hier vielleicht auch die Beeinflussung durch das Feld des Atomkernes eine Rolle spielen, wie S. Rosseland in einer kürzlich erschienenen Arbeit zu zeigen versucht hat²⁾. Rosseland geht dabei auch von der Annahme aus,

¹⁾ F. K. Richtmyer, Phys. Rev. 18, 13, 1923.

²⁾ Ich möchte hier erwähnen, daß mir Prof. W. Lenz bereits im Dezember 1922, also lange vor Erscheinen der Rosselandschen Arbeit geschrieben hat, daß er der Ansicht sei, die primären β -Strahlen kämen entsprechend meiner

daß die β -Strahlen beim Austritt aus dem Kern eine ganz bestimmte Geschwindigkeit besitzen¹⁾. Da sie aber im Kernfeld eine Beschleunigung erfahren, so wird damit eine Ausstrahlung und entsprechende Energieabgabe verknüpft sein. Man wird also das Auftreten eines kontinuierlichen γ -Spektrums zu erwarten haben, deren Energie durch die Energieabgabe der β -Strahlen gedeckt werden muß, wodurch die ursprünglich homogene Geschwindigkeitsgruppe über einen gewissen Geschwindigkeitsbereich verbreitert wird. Die kurzwellige Grenze des kontinuierlichen γ -Spektrums wäre durch die Gleichung $h\nu = E_\beta$ gegeben, wenn E_β die primäre Energie des aus dem Kern austretenden β -Teilchens ist.

Inwieweit nun dieser Vorgang tatsächlich zu einer merkbaren Verbreiterung der ursprünglich homogenen β -Strahlengruppe führt, ist schwer zu entscheiden: Erstens kann man nichts darüber aussagen, wie groß die Wahrscheinlichkeit für Ausstrahlung im Kernfeld ist. Bei dem im wesentlichen identischen Vorgang der Erregung des kontinuierlichen Röntgenspektrums durch Kathodenstrahlen erhält man ja bekanntlich nur etwa 1 Prom. der Kathodenstrahlenenergie als Energie von Röntgenstrahlung. Indessen könnte bei einem vom Atomkern ausgehenden Vorgang die Strahlungswahrscheinlichkeit viel größer sein.

Außerdem läßt sich aber auch keine quantitative Aussage über die Energieabgabe des einzelnen β -Teilchens machen. Das verhältnismäßig schmale Band primärer β -Strahlen, das bei UX_1 auftritt, spricht dafür, daß die Verbreiterung nicht sehr groß sein kann, besonders wenn man berücksichtigt, daß es sich hier um recht langsame Strahlen handelt, bei denen die Verbreiterung jedenfalls relativ größer sein müßte, als bei schnelleren. Die größte Schwierigkeit scheint mir aber in der experimentellen Tatsache zu liegen, daß beim RaE , dessen β -Strahlenspektrum aus einem intensiven breiten Band zwischen etwa 90 und 75 Proz. Lichtgeschwindigkeit besteht, keine Spur einer γ -Strahlung (abgesehen von der ganz schwachen charakteristischen Röntgenstrahlung) nachgewiesen werden konnte. Der Änderung von 90 auf 75 Proz. Lichtgeschwindigkeit entspricht eine Energieabgabe von $6 \cdot 10^{-7}$ Erg, die zu einer γ -Strahlengrenze von rund $3 \cdot 10^{-10}$ cm

Auffassung mit scharf definierter Energie aus dem Kern. Sie geben aber, „wie nach dem Korrespondenzprinzip zu erwarten sei, einen gewissen Bruchteil ihrer Energie in Form von Strahlung ab und fliegen mit der Restenergie heraus. Es ist dies dasselbe wie bei der Entstehung des kontinuierlichen Röntgenspektrums“.

¹⁾ S. Rosseland, ZS. f. Phys. 14, 173, 1923.

Wellenlänge führen würde. Da das β -Strahlenband in seiner ganzen Breite anscheinend gleich intensiv ist, müßte also eine kräftige und ziemlich kurzwellige γ -Strahlung vorhanden sein, was aber nicht der Fall ist.

Dagegen passen sich die für UX_1 erhaltenen Resultate sehr gut in die von Rosseland in der zitierten Arbeit dargelegte Auffassung ein, daß angeregte Atomsysteme statt unter Aussendung von Strahlung unter Emission eines ihrer konstituierenden Teilchen (Korpuskularstrahlen) in den unangeregten Zustand übergehen können. Während ich nämlich weiter oben den Vorgang so gedeutet habe, daß die primären β -Strahlen durch Herausheben der Elektronen im zerfallenden Atom die K_α -Strahlung anregen, die ihrerseits im selben Atom L -, M - oder N -Elektronen herauswirft, ist nach der Rosselandschen Auffassung das Zwischenglied der K_α -Strahlung gar nicht nötig. Es findet eben ein strahlungsloser Übergang des L -Elektrons in das K -Niveau statt und an Stelle der K_α -Strahlung wird ein L -, M - usw. Elektron mit entsprechender Energie emittiert. Allerdings gehen nicht alle solche Übergänge in dieser Weise vor sich, ein gewisser Bruchteil führt sicher zur Emission der K_α -Strahlung, da diese ja beim UX_1 nachgewiesen werden konnte. Eine Übertragung dieser Auffassung auf die Vorgänge im Kern, wie sie Rosseland vorschlägt, um zu einer quantentheoretischen Deutung des β -Strahlenzerfalls zu gelangen, verlangt, daß im Kern alle Übergänge strahlungslos, d. h. unter Elektronenemission vor sich gehen, da ja nur solche zu einer Atomumwandlung führen. Dies würde die weitere Folge haben, daß keine direkte Beziehung zwischen β - und γ -Strahlung bestehen könnte, während die Tatsache, daß bei gleichzeitig β - und γ -strahlenden Substanzen die zeitliche Abklingung für beide Strahlenarten identisch erfolgt, eine enge Verknüpfung beider Emissionsvorgänge anzeigt.

Jedenfalls aber scheinen in den äußeren Elektronenniveaus solche Prozesse vorzukommen, bei denen ein angeregtes Atomsystem unter direkter Aussendung von Elektronenstrahlung in den unangeregten Zustand übergeht.

Natürlich sind, worauf auch Rosseland hinweist, die de Broglie'schen Versuche¹⁾, bei denen beispielsweise bei der Bestrahlung von Kupfer mit der K_α -Strahlung des Rhodiums Elektronen beobachtet wurden, deren Energie der Energiedifferenz $K_\alpha^{\text{Cu}} - L^{\text{Cu}}$ entsprachen, in derselben Weise zu deuten. De Broglie hatte angenommen, daß die von der K_α -Strahlung des Rhodiums im Kupfer ausgelöste K_α -Strahlung in

¹⁾ M. de Broglie, Journ. de phys. (6) 2, 265, 1921.

den umgebenden Kupferatomen L - oder M -Elektronen herauswerfe. Die Wahrscheinlichkeit, daß die erregte K_α -Strahlung des Kupfers in den umgebenden Atomen Elektronen niedrigerer Niveaus herauswirft, ist aber viel zu klein, um das Auftreten so kräftiger Elektronengruppen zu erklären, wie sie de Broglie und in einer neueren Arbeit Ledrus¹⁾ gefunden hat. Ich habe daher auf Grund meiner Ergebnisse beim UX_1 geschlossen, daß auch bei de Broglie die Auslösung der L -Elektronen im selben Kupferatom vor sich gehen müsse, in dem durch die Rhodiumstrahlung die Anregung der K -Strahlung erfolgt. Nach der Rosselandschen Auffassung ist es ganz selbstverständlich, daß der ganze Prozeß im selben Atom abläuft.

Zum Schluß möchte ich noch darauf hinweisen, daß bei zwei anderen radioaktiven Thorisotopen, nämlich dem Radioactinium und dem Radiothor gleichfalls zwei β -Strahlengruppen beobachtet worden sind, die mit den beim UX_1 dem L - bzw. M -Niveau zugeschriebenen β -Strahlengruppen sehr nahe übereinstimmen²⁾. Auslösende Strahlung mußte auch hier die charakteristische K -Strahlung sein. Da aber sowohl Radiothor als Radioactinium α -strahlende Substanzen sind, kann die Anregung der K -Strahlung hier nur durch die α -Strahlung erfolgen. Außerdem stimmen die beiden β -Strahlengruppen bei den drei Isotopen nicht genau überein. Die für Radioactinium erhaltenen Werte sind etwas größer, die für Radiothor erhaltenen etwas kleiner, als die beim UX_1 gefundenen. Sollten diese Abweichungen reell sein, so würden sie besagen, daß sich hier in der charakteristischen K -Strahlung von Isotopen der Unterschied der Kernmasse merkbar macht. Da diese Frage von Interesse ist, soll sie gemeinschaftlich mit O. Hahn näher untersucht werden.

Zusammenfassung.

1. Das β -Strahlenspektrum von UX_1 wird möglichst genau aufgenommen und gezeigt, daß es aus einem verwaschenen Band und drei scharfen Linien besteht, die bzw. durch die Hq -Werte von 1163, 1057, 1028 und 927 definiert sind.

2. Die drei scharfen Linien stammen aus dem L -, M - und N -Niveau und werden durch die für das Thorisotop UX_1 charakteristische K_α -Strahlung herausgeworfen. Die Anregung der K -Strahlung erfolgt durch die primären β -Strahlen, die durch das verwaschene Band dar-

¹⁾ R. Ledrus, C. R. 176, 383, 1923.

²⁾ O. v. Baeyer, O. Hahn und L. Meitner, Phys. ZS. 14, 321, 1913 und 16, 6, 1915.

gestellt sind, und deren Energie sehr nahe der K -Grenze des Thoriums liegt. Der ganze Vorgang von dem Austreten des primären β -Strahles aus dem Kern bis zur Emission der sekundären β -Strahlen aus dem L -, M - oder N -Niveau spielt sich im selben (zerfallenden) Atom ab.

3. UX_1 sendet außer der charakteristischen Röntgenstrahlung keine γ -Strahlen aus.

4. Die Resultate sprechen dafür, daß die primären β -Strahlen mit definierter Geschwindigkeit aus dem Atomkern ausgesendet werden. Sie bestätigen ferner die von Rosseland angenommenen strahlungslosen Übergänge angeregter Atomsysteme unter Emission eines ihrer konstituierenden Teilchen.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Juni 1923.

Über eine experimentelle Methode der Erforschung von elektrostatischen Feldern.

Von N. Semenoff und A. Walther in Petrograd.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1923.)

Den Gegenstand des vorliegenden Aufsatzes bildet die Darstellung der von uns ausgearbeiteten Methode der experimentellen Erforschung von elektrostatischen Feldern und einiger von uns durch Anwendung dieser Methode erhaltenen Resultate.

Um das Potential in einem Punkt des elektrostatischen Feldes zu bestimmen, benutzten wir eine Sonde, die in ihrem wesentlichen Teil aus einem elektrisch geglühten Platindraht (Durchmesser 0,05 bis 0,1 mm, Länge 5 bis 8 mm) bestand. Die den Strom führenden Drähte bestehen aus weich gebranntem Silberdraht, 0,1 bis 0,05 mm im Durchmesser. Diese Drähte sind mit den Enden des Platindrahts zusammengeschweißt. Die Montage der Sonde ist in der Fig. 1 wiedergegeben. Hier sind *a* der Platindraht, *bb* die Silberdrähte, *dd* elastische Drahtstücke aus Messing oder Stahl, die den Teil *bab* gespannt halten, *cc* Endstücke aus Bernstein, die an den mit Schellack bedeckten Glasrahmen *e* angekittet sind; *gg* sind Leiter, die den Strom von den Akkumulatoren *h* zuführen, *f* eine Klemme, die den Glasrahmen *e* mit einem Ständer verbindet, der es erlaubt, die Sonde und die Drähte *bab* parallel sich selbst in zwei zueinander senkrechten Richtungen mittels mikrometrischer Schrauben zu verschieben. Die Zuleitungen *gg* und die Akkumulatoren *h* sind durch Bernstein isoliert. Das ganze System der Sonde ist mit dem Blättchen eines Elektrometers verbunden.

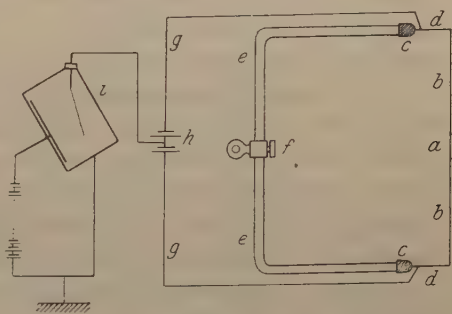


Fig. 1.

Der wirksame Teil der Sonde, der Platindraht *a*, sendet beim Glühen positive und negative Ionen aus. Wenn nun das Potential der Sonde dasjenige des umgebenden Raumes übertrifft, so ist die elektrische Kraft an der Oberfläche der Sonde längs der äußeren Normale gerichtet. Der glühende Draht wird deshalb nur positive

Ionen aussenden können, und sein Potential wird sich verringern. Wenn das Potential der Sonde ursprünglich geringer war, als das des umgebenden Raumes, so werden nur negative Ionen ausgesandt werden und das Potential der Sonde wird steigen. Wenn die Sonde nur eine Art von Ionen aussenden würde, negative zum Beispiel, so würde ihr Potential wachsen bis zum Moment, wo es das Potential des umgebenden Raumes um einen Wert übertrifft, der genügen würde, die schnellsten Elektronen zurückzuhalten, also um etwa 1 Volt. Wenn die Sonde eine gleiche Anzahl positiver und negativer Ionen aussenden würde, so würde sie am Ende genau zu dem Potential des umgebenden Raumes gelangen. In der Praxis haben wir es mit zwischenliegenden Fällen zu tun. So muß also das Potential der Sonde von dem des umgebenden Raumes nicht mehr als 1 Volt abweichen.

Die ersten Versuche wurden in ebenen und zylindrischen Kondensatoren ausgeführt. Die Drähte *bab* wurden innerhalb des Kondensators parallel den Niveauflächen eingestellt. Der Rahmen *e* und die Endstücke *cc* befanden sich außerhalb des Kondensators.

Die Empfindlichkeit des Elektrometers betrug 2 bis 4 Volt auf einen Skalenteil. Die Verschiebung der Sonde konnte bis auf 0,1 mm genau abgelesen werden. Die Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden betrug 100 bis 300 Volt.

Im ebenen Kondensator konnte die Abhängigkeit des Potentials eines Punktes von seinem Abstand von der geerdeten Elektrode durch eine Gerade dargestellt werden. Die einzelnen beobachteten Werte wichen von dieser Geraden nicht mehr, als um $+0,5$ Volt ab, lagen also jedenfalls innerhalb der Fehlergrenzen. Die Neigung der Geraden war mit dem Gradienten des Potentials, der aus den Dimensionen des Kondensators und der angelegten Spannungsdifferenz berechnet werden konnte, in sehr guter Übereinstimmung. Jedoch wichen die experimentell gefundenen Absolutwerte des Potentials von den berechneten um eine, für jede Beobachtungsserie konstante Größe ab. In verschiedenen Fällen schwankte dieser Wert zwischen 1 bis 2 Volt.

Teilweise konnte diese Abweichung durch die Schwierigkeit der Bestimmung des Anfangsabstandes der Sonde von den Elektroden erklärt werden. Er wurde bestimmt, indem man die Sonde mit einer der Elektroden in Berührung brachte. Den Fehler, der dabei begangen werden konnte, schätzen wir auf 0,25 mm.

Zweifellos war aber noch eine prinzipielle Fehlerquelle vorhanden. Als solche muß erstens der Potentialabfall längs der Sonde

erwähnt werden. In unseren Versuchen betrug er 2 bis 4 Volt. Wir suchten diesen Fehler dadurch zu verkleinern, daß wir den Mittelpunkt der Batterie, die die Sonde glüht, mit dem Blättchen des Elektrometers verbanden. Zweitens muß die Kontaktpotentialdifferenz zwischen dem Blättchen und der Platte des Elektrometers die Angaben des Elektrometers verändern. Diese Erwägungen werden dadurch bestätigt, daß selbst bei geerdeten Elektroden das Elektrometer einen um 2 bis 3 Volt von Null abweichenden Wert für das Potential des Feldes gab. Da aber uns hauptsächlich die Größe des Gradienten der elektrischen Kraft, nicht aber die absoluten Werte der Potentiale interessierten, und da außerdem dieser konstante Fehler nur einen kleinen Teil der gesamten Spannungsdifferenz ausmachte, konnte man ihn außer Betracht lassen.

Der Grad, in dem die Sonde geglüht wurde, hatte auf die Resultate einen geringen Einfluß. Wenn die Temperatur von der Rotglut bis zur Gelbglut gesteigert wurde, veränderten sich die Angaben des Elektrometers nicht mehr als um 1 Volt, was mit der oben gegebenen Theorie der Wirkung der Sonde im Einklang steht.

Die Schnelligkeit, mit der sich die Sonde einstellte, hing hauptsächlich ab von der elektrischen Kraft in dem Punkte, wo sich die Sonde befand, ab. Sie wuchs beträchtlich, wenn man die Temperatur erhöhte oder die Dimensionen des glühenden Teiles vergrößerte. Bei uns schwankte die Dauer der Einstellung von einigen Sekunden bis zu mehreren Minuten.

Als wir zu Messungen in komplizierteren elektrostatischen Feldern übergingen, war es von Wichtigkeit, zu wissen, in welchem Maße die Drähte selbst das Feld deformierten, wenn sie nicht in einer Niveaufläche lagen. Um dieses zu bestimmen, wurden die Drähte *bab* im ebenen Kondensator geneigt zu den Niveauflächen eingestellt. Es ergab sich, daß innerhalb eines Winkels von 60° sich die Angaben des Elektrometers nicht mehr als um 2 Volt verändern.

Um die Brauchbarkeit dieser Methode an einem schwierigeren Fall zu prüfen, untersuchten wir das Feld eines Drahtgitters, das sich zwischen den Elektroden eines ebenen Kondensators befand. Dieser Fall ist von Maxwell¹⁾ theoretisch berechnet worden, was uns die Möglichkeit gab, die experimentell erhaltenen Resultate zu prüfen.

Die Abmessungen des Kondensators waren folgende: Der Abstand zwischen den einzelnen Drähten des Gitters betrug 2 cm, die

¹⁾ Maxwell, *Traité d'Electricité et de Magnétisme*, Paris 1885, S. 365—372.

Anzahl der Drähte war zehn, ihr Durchmesser 0,4 mm. Die beiden Elektroden waren 10 cm voneinander entfernt. Das Gitter befand sich in der Mitte zwischen ihnen. Die Sonde wurde parallel den Drähten des Gitters eingestellt, so daß sie gänzlich in einer Niveaufläche lag. Sie konnte parallel sich selbst in der Richtung x längs des Gitters und in der Richtung y senkrecht zum Gitter verschoben werden, so daß der glühende Teil der Sonde stets in der zum Gitter senkrechten Ebene xy lag.

Die Beobachtungen wurden folgendermaßen durchgeführt: Bei konstantem y wurde die Sonde in der Richtung x verschoben und nach je zwei Millimetern wurde der Wert des Potentials bestimmt. In der Fig. 2 sind die Kurven gegeben, die man bekommt, wenn eine der Elektroden und das Gitter geerdet sind, die andere Elektrode an 190 Volt liegt. In der Fig. 3 sind die für diesen Fall nach

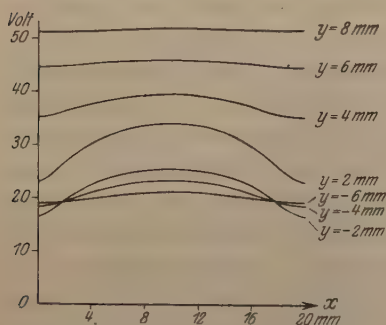


Fig. 2.

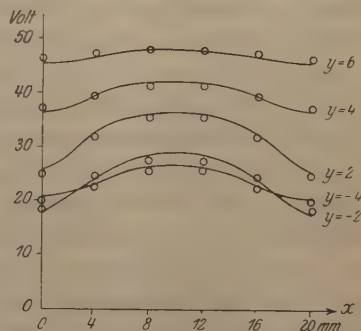


Fig. 3.

Maxwell berechneten Kurven gegeben. Um sie mit den experimentell gefundenen vergleichen zu können, sind auf ihr auch die Werte der beobachteten Potentiale mit kleinen Kreisen bezeichnet. Da nur die Form der Kurven, nicht die absoluten Werte sicher bestimmt werden konnten, so sind, der Anschaulichkeit halber, die beobachteten Potentiale in der Fig. 3 mit einer konstanten Korrektur von 2 Volt versehen. Wie man sieht, stimmen in diesem Falle die Gradienten bis auf 1 Volt überein, die Fehlergrenzen werden also nicht überschritten.

In der Fig. 4 sind die diesem Falle entsprechenden Niveauflächen wiedergegeben. Die Zahl der Kraftlinien, die das Gitter durchdringen, beträgt ungefähr 20 Proz. ihrer ganzen Anzahl. Dies gibt ein Maß dafür, wie weit ein solches Gitter als elektrostatischer Schutz dienen kann. Bei einem zweimal dichteren Gitter ergaben die Messungen, daß nur 4 Proz. der Kraftlinien durchdringen.

In der Fig. 5 sind die Niveaulinien für den Fall gegeben, daß beide Elektroden geerdet sind und das Gitter an 190 Volt liegt. Außerdem ist noch der Fall untersucht worden, wo eine der Elektroden geerdet war, die andere an 190 Volt und das Gitter an 82 Volt lagen.

Diese Resultate hatten wir im Dezember des Jahres 1921 erhalten. Im Anfange des Jahres 1922 beauftragte uns die Technische Abteilung des Hauptelektrizitätsamtes, eine Reihe von Messungen von elektrostatischen Feldern nach unserer Methode durchzuführen.

Im folgenden geben wir einige dieser uns gestellten Aufgaben und die erhaltenen Resultate.

1. Das elektrostatische Feld zwischen den Metallteilen des Modells eines Glockenisolators, dem Träger, dem Ringkörper und der Kugel (der Ringkörper gibt den Bindedraht, die Kugel den

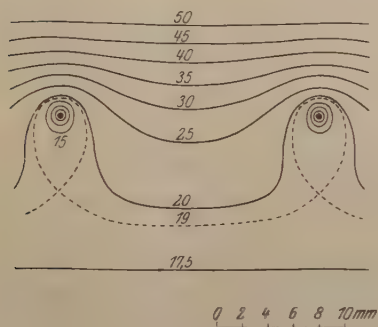


Fig. 4.

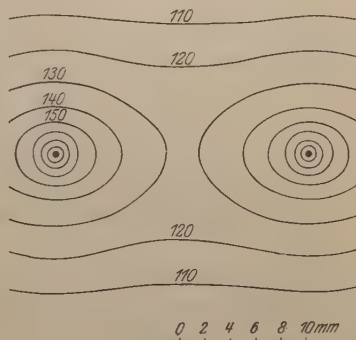


Fig. 5.

Leitungsdraht wieder). Das Feld ist hier rotationssymmetrisch. Solche Felder lassen sich nach einer von Professor Goreff gegebenen Methode berechnen. Da aber diese Methode nur für rotationssymmetrische Felder brauchbar ist, so ist statt des Leitungsdrahtes eine Kugel genommen.

In der Fig. 6 ist der Querschnitt des Modells und der Niveaulinien für diesen Fall gegeben. Der Träger ist geerdet, der Ring und die Kugel liegen an 270 Volt.

Theoretisch wurde dieser Fall von Herrn A. Salessky, dem Assistenten von Professor Goreff, berechnet. Es zeigte sich, daß die beobachteten Werte der Gradienten bis auf 3 Proz. genau waren. Die beobachteten Werte der Potentiale wichen von den theoretischen nicht mehr als um 5 Volt ab, nur im unteren Teile des Feldes, in der Nähe des Trägers, erreichte die Abweichung 10 Volt. In den

Teilen des Feldes jedoch, die für uns von Wichtigkeit waren, in welchen die elektrische Kraft groß ist, war die Übereinstimmung bedeutend besser. Diese Tatsache zeigt, daß die Sonde auch in den Fällen, wo die zuleitenden Drähte nicht in einer Niveaufläche des Feldes liegen, zu gebrauchen ist.

Die Fig. 7 zeigt den Schnitt des Feldes für den Fall, daß im vorigen Modell die Kugel durch einen Zylinder gleichen Durchmessers ersetzt ist.

Außerdem wurde noch das elektrostatische Feld eines Prismas von quadratischem Querschnitt, sowie dasjenige von zwei in verschiedener Lage zueinander befindlichen Prismen untersucht. Der eine

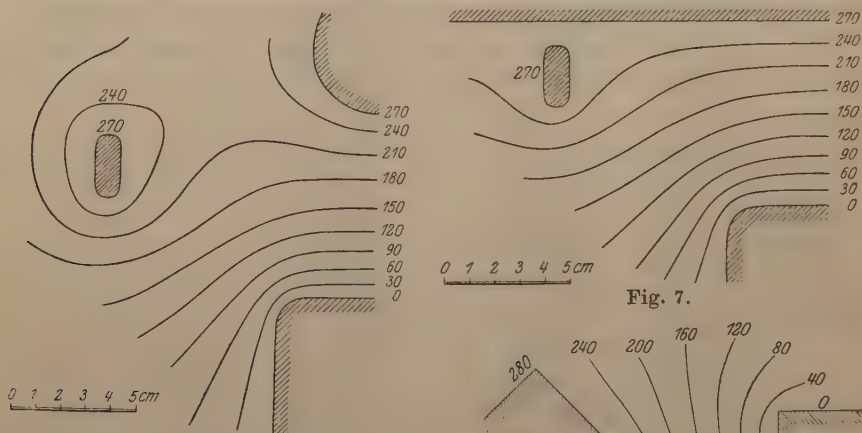


Fig. 6.

Fig. 7.

von diesen Fällen ist in der Fig. 8 wiedergegeben.

Die vorliegende Arbeit ist im Laboratorium des Physikalisch-Technischen Instituts ausgeführt worden.

Wir sagen aufrichtigen Dank dem Direktor des Physikalisch-Technischen Instituts, Herrn Akademiker A. Joffe, der uns auf die Idee einer glühenden Sonde hingewiesen hat, sowie dem Chef der Technischen Abteilung des Hauptelektrizitätsamtes, Herrn Ingenieur S. Kritschewsky, für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse und für seine Fürsprache, durch welche uns die zur Ausführung und weiterer Fortsetzung dieser Arbeit nötigen Mittel zur Verfügung gestellt worden sind.

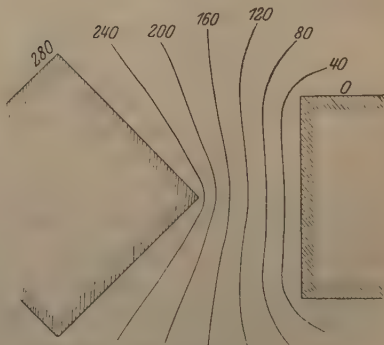


Fig. 8.

Petrograd, Physik.-Techn. Röntgen-Institut, November 1922.

Über einen Fall der adiabatischen Bewegung.

Von N. Kotschin in Petrograd.

(Eingegangen am 5. Juni 1923.)

§ 1. Der bekannte Bjerknessche Satz¹⁾ zeigt, daß im allgemeinen Falle der Bewegung einer kompressiblen Flüssigkeit unter der Einwirkung konservativer Kräfte, wenn der Druck nicht nur von der Dichtigkeit, sondern auch von der Temperatur abhängt (und wenn also die Isobaren- und Isosterenflächen sich gegenseitig schneiden), Wirbelschnüre zerfallen und neu gebildet werden können. Es entsteht die Frage nach der Möglichkeit einer Änderung der Wirbel bei voller Abwesenheit irgendwelcher Energiezufuhr, d. h. bei der adiabatischen Bewegung, die unter der Einwirkung konservativer Kräfte vor sich geht. Auf diese Frage antwortet die vorliegende Arbeit.

Die Bewegung einer idealen Flüssigkeit bei gegebenen Kräften ist durch die Grundgleichungen der Hydrodynamik

$$\frac{dV}{dt} = -\omega \operatorname{grad} p + F, \quad \frac{d \log \omega}{dt} = \operatorname{div} V \quad (1)$$

bestimmt, wo V den Geschwindigkeitsvektor eines Flüssigkeitsteilchens, F die auf dasselbe wirkenden Massenkkräfte, ω das spezifische Volumen, p den Druck bezeichnet.

Im allgemeinen Falle der Bewegung einer kompressiblen Flüssigkeit reichen diese vier Gleichungen zur Bestimmung der fünf Unbekannten, der drei Geschwindigkeitskomponenten u, v, w , des Druckes p und des spezifischen Volumens ω , nicht aus. Deshalb muß man zu den Gleichungen (1) noch die aus dem ersten Hauptsatze der Wärmetheorie fließende Gleichung für die Energiezufuhr und die Zustandsgleichung hinzufügen:

$$\omega \varepsilon = C_v \frac{dT}{dt} + A p \frac{d\omega}{dt}, \quad f(p, \omega, T) = 0, \quad (2)$$

wo ε die Dichte der Wärmezufuhr in der Flüssigkeit pro Zeiteinheit ($\varepsilon = \lim_{t_0 \rightarrow t} \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\varepsilon'}{(t-t_0)\tau}$, wo ε' die von dem Flüssigkeitsvolumen τ , das in sich das betrachtete Teilchen enthält, aufgenommene Energie in Wärmeeinheiten gemessen ist), C_v die Wärmekapazität bei konstantem Volumen, T die Temperatur, A das thermische Äquivalent der Arbeit bezeichnet.

¹⁾ Siehe z. B. Appell, *Traité de Mécanique rationnelle*, Bd. 3, Ausg. 1921, S. 562.

Die Gleichung der Energiezufuhr führt noch eine Unbekannte T ein, was aber die Aufgabe nicht erschwert, da T mit p und ω durch eine endliche hier gegebene Zustandsgleichung verbunden ist.

§ 2. Die Helmholtzschen Sätze über die Erhaltung der Wirbellinien und der Wirbelmomente können aus den Gleichungen (1) hergeleitet werden, indem man aus ihnen p eliminiert (ω ist als eine gegebene Funktion von p zu betrachten, was der Angabe des ε gleichwertig ist). Diese Sätze kann man als die notwendigen und hinreichenden Bedingungen, denen die Geschwindigkeitskomponenten genügen müssen (wenn wir die Bewegung durch das Geschwindigkeitsfeld angeben), betrachten, damit man aus den hydrodynamischen Gleichungen den Druck p als Funktion der Zeit und der Koordinaten bestimmen kann.

Auf gleiche Weise muß auch für den Fall einer zusammendrückbaren Flüssigkeit das Geschwindigkeitsfeld bestimmte Bedingungen erfüllen, welche notwendig und hinreichend dafür sind, um aus den Gleichungen der Hydrodynamik (1) p und ω als Funktionen der Koordinaten und der Zeit bestimmen zu können. Diese Bedingungen kann man die Bedingungen der dynamischen Bewegungsmöglichkeit nennen. Bei der wirklichen Bestimmung von p und ω treten einige willkürliche Konstanten und Funktionen auf, mit welchen man so verfahren kann, daß die Gleichungen (2) erfüllt werden, oder man kann zeigen, daß bei der gegebenen Energiezufuhr das gegebene Geschwindigkeitsfeld unmöglich ist.

Schreiben wir nun die Gleichungen (1) in folgender Form:

$$\omega \operatorname{grad} p = F - \frac{dV}{dt} = G, \quad \frac{d\varphi}{dt} = \operatorname{div} V, \quad (3)$$

wobei wir zur Vereinfachung den Vektor G eingeführt haben und $\log \omega$ durch φ bezeichneten.

Aus der ersten dieser Gleichungen eliminieren wir p :

$$\operatorname{grad} p = \frac{G}{\omega}, \quad \operatorname{curl} \operatorname{grad} p = \operatorname{curl} \frac{G}{\omega} = \frac{1}{\omega} \operatorname{curl} G + \frac{1}{\omega^2} [G, \operatorname{grad} \omega] = 0$$

oder

$$[G, \operatorname{grad} \varphi] = -\operatorname{curl} G = H.$$

Diese Bedingung ist eine Folgerung aus (3), andererseits finden wir aus (3), wenn sie erfüllt ist, p . Wenn wir daher aus dem Systeme:

$$[G, \operatorname{grad} \varphi] = H, \quad \frac{d\varphi}{dt} = \operatorname{div} V \quad (4)$$

φ finden können, so bestimmen wir auch aus (3) p .

Nennen wir den eingeführten Vektor H den Turbulenzvektor¹⁾, da ja, wenn er gleich Null ist, im Falle des Vorhandenseins nur konservativer Kräfte beide Theoreme von Helmholtz gelten, oder anders ausgedrückt, die Wirbelschnüre können weder von neuem geschaffen werden noch verschwinden; dabei wird der Grad der Abweichung des H von 0 für den Grad der Neubildung und des Zerfalls der Wirbel charakteristisch.

Infolge der ersten Gleichung (3) kann man schreiben:

$$H = [\text{grad } p, \text{grad } \omega], \quad (5)$$

woraus folgt, daß in dem Falle, wo der Turbulenzvektor H gleich Null ist, die isobarischen und isosterischen Flächen zusammenfallen; andernfalls schneiden sie sich gegenseitig.

Führen wir noch den Wirbel der Geschwindigkeit ein, $\Omega = \text{curl } V$, so muß zur Erfüllung des ersten Helmholtzschen Satzes, d. h. für die Erhaltung der Wirbellinien, die Relation gelten¹⁾

$$[H, \Omega] = 0 \quad (6)$$

(es ist durchweg nur von konservativen Kräften die Rede).

Der zweite Satz von Helmholtz wird gewöhnlich unter der Voraussetzung abgeleitet, daß der erste gültig ist. Doch kann man ihm auch selbständige Existenz verleihen, indem man den Begriff des Wirbelmoments (oder der Spannung des Wirbels) einführt, den man als die Zirkulation der Geschwindigkeit längs einer unendlich kleinen geschlossenen Kurve K , die den Wirbel eines gegebenen Teilchens umschlingt und ein zum Wirbel orthogonales Flächenstück umrandet, definiert, d. h. durch den Ausdruck

$$J = \int u \, dx + v \, dy + w \, dz. \quad (7)$$

Dann ist die Bedingung für die Erhaltung des Wirbelmoments eines gegebenen Teilchens

$$(H, \Omega) = 0. \quad (8)$$

Auf diese Weise kann das zweite Theorem gelten, wenn das erste auch nicht erfüllt wird. Zum Schluß ergibt sich als notwendige und hinreichende Bedingung der Erfüllung beider Theoreme, wie aus diesen Formeln hervorgeht, das Verschwinden des Turbulenzvektors H .

§ 3. Die am Beginn dieser Arbeit gestellte Frage kann jetzt in folgender Weise formuliert werden: existiert eine adiabatische un-

¹⁾ A. Friedmann, Versuch der Hydromechanik einer zusammendrückbaren Flüssigkeit (russ.), 1. Teil, S. 47, 179; 2. Teil, S. 46.

zusammendrückbare Bewegung, welche unter Einwirkung von konservativen Kräften allein vor sich geht und bei welcher der Turbulenzvektor von Null verschieden ist? Dabei verstehen wir unter der Bezeichnung „unzusammendrückbare Bewegung“ eine solche, bei welcher sich die Dichtigkeit des gegebenen Flüssigkeitsteilchens nicht verändert. (Jene Bewegung, bei welcher die Dichtigkeit eine konstante Größe ist, nennen wir die „Bewegung einer unzusammendrückbaren Flüssigkeit“.) Eine adiabatische Bewegung nennen wir auch eine solche, bei welcher ε gleich Null ist, d. h. bei welcher

sich der Ausdruck $p \omega \frac{c_p}{c_v}$ für das gegebene Teilchen nicht ändert (wenn man dabei als Zustandsgleichung die Gleichung Clapeyrons $p \omega = R T$

wählt). Die Bewegung aber, bei welcher $p \omega \frac{c_p}{c_v}$ eine konstante Größe ist, nennen wir eine isentropische. Wir geben ein Beispiel einer adiabatischen unzusammendrückbaren Bewegung an und beweisen damit die Veränderungsmöglichkeit der Wirbel bei völliger Abwesenheit von Energiezufuhr und unter der Einwirkung von nur konservativen Kräften.

Richten wir die Achse OZ vertikal nach oben. Die Flüssigkeitsmasse befinde sich unter der Einwirkung der konservativen Schwerkraft. Die ganze Flüssigkeitsmasse möge um die OZ -Achse rotieren, wobei in der Horizontalebene auf der Höhe z die Bewegung mit der Winkelgeschwindigkeit $\lambda(z)$ vor sich geht, welche sich von einer Höhe zur anderen verändert. Das Geschwindigkeitsfeld wird folgendes sein:

$$u = -\lambda(z)y, \quad v = \lambda(z)x, \quad w = 0. \quad (9)$$

Es ist leicht zu sehen, daß dadurch eine unzusammendrückbare Bewegung bestimmt wird. In der Tat ist:

$$\operatorname{div} V = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0,$$

weshalb die letzte der Gleichungen (3) gibt:

$$\frac{d\omega}{dt} = \frac{\partial \omega}{\partial t} + u \frac{\partial \omega}{\partial x} + v \frac{\partial \omega}{\partial y} + w \frac{\partial \omega}{\partial z} = 0,$$

d. i. unsere Bewegung ist wirklich eine unzusammendrückbare.

Bilden wir die Vektoren G und H :

$$\left. \begin{aligned} G_x &= \lambda^2(z)x, & G_y &= \lambda^2(z)y, & G_z &= -g, \\ H_x &= 2\lambda(z)\frac{\partial \lambda(z)}{\partial z}y, & H_y &= -2\lambda(z)\frac{\partial \lambda(z)}{\partial z}x, & H_z &= 0. \end{aligned} \right\} (10)$$

Die Gleichungen (4) lauten entwickelt:

$$\left. \begin{aligned} \lambda^2(z) y \frac{\partial \varphi}{\partial z} + g \frac{\partial \varphi}{\partial y} - 2 \lambda(z) \frac{\partial \lambda(z)}{\partial z} y &= 0, \\ -g \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \lambda^2(z) x \frac{\partial \varphi}{\partial z} + 2 \lambda(z) \frac{\partial \lambda(z)}{\partial z} x &= 0, \\ \lambda^2(z) x \frac{\partial \varphi}{\partial y} - \lambda^2(z) y \frac{\partial \varphi}{\partial x} &= 0, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \lambda(z) y \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \lambda(z) x \frac{\partial \varphi}{\partial y} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Es ist leicht zu ersehen, daß die dritte Gleichung eine Folge der beiden ersten ist. Daher nimmt das System die folgende Gestalt an:

$$\left. \begin{aligned} g \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \lambda^2(z) x \frac{\partial \varphi}{\partial z} - 2 \lambda(z) \frac{\partial \lambda(z)}{\partial z} x &= 0, \\ g \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \lambda^2(z) y \frac{\partial \varphi}{\partial z} - 2 \lambda(z) \frac{\partial \lambda(z)}{\partial z} y &= 0, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial t} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Durch die Geschlossenheit dieses Systems wird die dynamische Möglichkeit unserer Bewegung bewiesen.

Als Lösung dieses Systems ergibt sich:

$$\varphi = \log \lambda^2(z) + L(\sigma),$$

wobei

$$\sigma = \frac{x^2 + y^2}{2} - g \int \frac{dz}{\lambda^2(z)}; \quad (13)$$

$L(\sigma)$ ist eine willkürliche Funktion des Arguments. Daher ist:

$$\omega = \lambda^2(z) M(\sigma), \quad (14)$$

wobei M eine willkürliche Funktion seines Arguments ist. Jetzt gibt uns die erste Gleichung (3):

$$p = \int \frac{G_x dx + G_y dy + G_z dz}{\omega} = \int \frac{d\sigma}{M(\sigma)} = N(\sigma) + p_0(t). \quad (15)$$

Betrachten wir nun die Gleichungen (2). Da wir eine adiabatische Bewegung zu erhalten wünschen, so werden wir, indem wir mit Hilfe der zweiten Gleichung (2) T aus der ersten Gleichung eliminieren, erhalten:

$$\frac{C_v}{R} \frac{d(p\omega)}{dt} + Ap \frac{d\omega}{dt} = 0$$

oder

$$\frac{C_v \omega}{R} \frac{dp}{dt} + \frac{C_p p}{R} \frac{d\omega}{dt} = 0,$$

d. h. in unserem Falle ist die Erfüllung der Gleichung

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\partial p}{\partial t} + u \frac{\partial p}{\partial x} + v \frac{\partial p}{\partial y} + w \frac{\partial p}{\partial z} = 0$$

notwendig. Der für p gefundene Wert gibt:

$$u \frac{\partial p}{\partial x} + v \frac{\partial p}{\partial y} + w \frac{\partial p}{\partial z} = \frac{-\lambda(z)y \lambda^2(z)x + \lambda(z)x \lambda^2(z)y}{\omega} = 0,$$

so daß die Erfüllung der Gleichung

$$\frac{\partial p}{\partial t} = 0$$

notwendig wird, was offenbar geschieht, wenn wir

$$p = N(\sigma) + p_0 \quad (16)$$

nehmen, wo p_0 eine willkürliche Konstante ist.

Es bestimmen also die Formeln (9) in Wirklichkeit eine adiabatische, unzusammendrückbare Bewegung mit einem von Null verschiedenen Turbulenzvektor, wie die Formeln (10) uns zeigen, so daß bei der Bewegung die Wirbel neu geschaffen und vernichtet werden.

Indem wir die Komponenten des Wirbels der Geschwindigkeit Ω durch ξ, η, ζ bezeichnen, erhalten wir:

$$\xi = -\frac{d\lambda(z)}{dz}x, \quad \eta = -\frac{d\lambda(z)}{dz}y, \quad \zeta = 2\lambda(z).$$

Wir sehen, daß die Bedingung (6) nicht erfüllt ist und daß infolgedessen das erste Theorem nicht erfüllt ist, d. h., daß eine Veränderung der Wirbellinien stattfindet.

Die Bedingung (7) ist aber, wie leicht zu ersehen ist, erfüllt, und daher gilt das zweite Theorem von Helmholtz (natürlich in seiner erweiterten Form), d. h. eine Spannungsveränderung des Wirbels eines beliebigen Teilchens findet nicht statt.

Petrograd, Januar 1923.

**Bemerkung zur Arbeit des Herrn v. Dallwitz-Wegner:
 „Die atmosphärische Temperaturabnahme
 nach oben und ähnliche Erscheinungen als Wirkung
 der Schwerkraft, der Sama-Zustand der Materie“.**

Von G. Jäger in Wien.

(Eingegangen am 13. Juni 1923.)

In oben genannter Arbeit¹⁾ wird versucht, aus den Vorstellungen der kinetischen Gastheorie nachzuweisen, daß im Falle eines stationären Zustandes die Temperatur der einzelnen Punkte einer Luftsäule eine Funktion der Höhe sein muß.

Diese Meinung wurde schon zu einer Zeit geäußert, als die kinetische Theorie noch in ihrer Anfangsentwicklung war. Loschmidt glaubte, daß in einer Säule eines verdünnten Gases die Temperatur oben niedriger als unten sein müsse. Diese Meinung dürfte für Boltzmann den Anstoß zur Entwicklung seines H -Theorems und damit zur Ableitung des Entropiesatzes aus der kinetischen Gastheorie gegeben haben. Damit hat er den Beweis geliefert, daß ein Gas, auch wenn es unter dem Einfluß äußerer Kräfte steht, sich nur dann im thermischen Gleichgewicht befindet, wenn es in allen Punkten dieselbe Temperatur besitzt.

Es werden damit alle Folgerungen hinfällig, die Herr v. Dallwitz-Wegner aus seiner irrtümlichen Ansicht zieht. Der Fehler in seiner Beweisführung rührt daher, daß er für alle Gasmolekeln dieselbe Geschwindigkeit annimmt. Er wäre zu anderen Folgerungen gelangt, wenn er das Maxwellsche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten vorausgesetzt hätte. Es möge deshalb im folgenden ein kurzer Beweis für die Unabhängigkeit der Temperaturverteilung von den äußeren Kräften gegeben werden.

Ein senkrecht prismaisches Gefäß sei durch eine horizontale ideale Ebene geteilt von der Eigenschaft, daß jede Molekel, die von unten nach oben die Ebene passiert, eine Arbeit α leisten muß zur Überwindung einer Kraft, die in der Ebene senkrecht nach abwärts auf die Molekel wirken soll. Im Falle des mechanischen und des thermischen Gleichgewichts müssen in der Sekunde ebensoviel Molekeln von unten nach oben als von oben nach unten die Ebene passieren, und es muß in jedem Gefäßteil ebensoviel Energie ein- als austreten. Wir setzen in beiden Teilen den Maxwellschen Verteilungszustand

¹⁾ ZS. f. Phys. 15, 280 ff., 1923.

voraus, wie er ohne Wirkung äußerer Kräfte besteht. Es ist daher die Zahl der Molekeln in der Volumeneinheit des unteren Teils, die eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht nach oben zwischen u und $u + du$ besitzen,

$$\frac{n}{\alpha \sqrt{\pi}} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du,$$

wenn n die Anzahl sämtlicher Molekeln in der Volumeneinheit und α deren wahrscheinlichste Geschwindigkeit ist. Im oberen Gefäßteil haben wir analog

$$\frac{n'}{\alpha' \sqrt{\pi}} e^{-\frac{u^2}{\alpha'^2}} du.$$

Wir haben also vorerst angenommen, daß die Temperatur und damit die wahrscheinlichste Geschwindigkeit α' im oberen Teil von der Temperatur bezüglich von dem α im unteren Teil verschieden ist. Die Zahl der Molekeln von der Geschwindigkeit u , welche die Querschnittseinheit der Trennungsebene in der Sekunde passieren, ist nun

$$\frac{n'}{\alpha' \sqrt{\pi}} u e^{-\frac{u^2}{\alpha'^2}} du$$

und die Gesamtzahl somit

$$\frac{n'}{\alpha' \sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} u e^{-\frac{u^2}{\alpha'^2}} du. \quad (\text{I})$$

Analog finden wir die von unten nach oben in das Gas eintretenden Molekeln, wenn wir noch beachten, daß jene Molekeln, für die $\frac{m u^2}{2} < a$ ist, nicht imstande sind, die Trennungsebene zu passieren.

Es werden also nur jene Molekeln in den oberen Teil gelangen, für die $u > \sqrt{\frac{2a}{m}}$ ist. Die Gesamtzahl wird somit sein

$$\frac{n}{\alpha \sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} u e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du. \quad (\text{II})$$

Die Gleichsetzung von (I) und (II) liefert uns die erste Gleichgewichtsbedingung. Es muß also

$$\frac{n'}{\alpha'} \int_0^{\infty} u e^{-\frac{u^2}{\alpha'^2}} du = \frac{n}{\alpha} \int_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} u e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du \quad (1)$$

sein.

Multiplizieren wir jede passierende Molekel noch mit der ihr zukommenden Energie $\frac{mu^2}{2}$, so erhalten wir für die dem oberen Teil entzogene Energie

$$\frac{n'}{\alpha' \sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{mu^2}{2} u e^{-\frac{u^2}{\alpha'^2}} du = \frac{n' m}{2 \alpha' \sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} u^3 e^{-\frac{u^2}{\alpha'^2}} du. \quad (\text{III})$$

Bei der Bewegung von unten nach oben haben wir zu berücksichtigen, daß jede Molekel die Energie a einbüßt, wenn sie die Trennungsebene passiert. Sie gelangt also nur mit der Energie $\frac{mu^2}{2} - a$ in den oberen Teil. Die gesamte eintretende Energie wird also sein

$$\frac{n}{\alpha \sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} \left(\frac{mu^2}{2} - a \right) u e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du. \quad (\text{IV})$$

Im Falle des thermischen Gleichgewichts muß nun (III) = (IV), also

$$\frac{n' m}{2 \alpha' \sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} u^3 e^{-\frac{u^2}{\alpha'^2}} du = \frac{n}{\alpha \sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} \left(\frac{mu^2}{2} - a \right) u e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du \quad (2)$$

sein. Die leicht auszuführenden Integrationen ergeben aus Gleichung (1)

$$n' \alpha' = n \alpha e^{-\frac{2a}{m \alpha^2}},$$

aus Gleichung (2)

$$n' \alpha'^3 = n \alpha^3 e^{-\frac{2a}{m \alpha^2}}.$$

Dividieren wir die letzte Gleichung durch die vorhergehende, so ergibt das

$$\alpha'^2 = \alpha^2.$$

Das ist aber nur möglich, wenn in jedem Teile des Gefäßes dieselbe Temperatur herrscht, was zu beweisen war.

Erwiderung zur Bemerkung des Herrn Jäger¹⁾ zu meiner Arbeit über den Sama-Zustand der Materie²⁾.

Von Richard v. Dallwitz-Wegner in Neckargemünd bei Heidelberg.

(Eingegangen am 27. Juni 1923.)

Herr Jäger übersieht bei seinem Ansatz folgendes: Wenn die Molekeln, die die widerstehende Ebene nach oben passieren, hierzu eine Arbeit a aufwenden müssen, so müssen die Molekeln, die diese Ebene nach unten passieren, auch eine Arbeit a gewinnen, wenn die Analogie mit der Wirkung der Schwerkraft bestehen soll. Die Integrationsgrenzen in (1) sind also entsprechend zu ändern, mit dem Erfolg, daß das Ergebnis dann wird:

$$\alpha'^2 < \alpha^2.$$

Die Art der Verteilung der Geschwindigkeiten in den Molekeln kann nach dem Energieprinzip keinen Einfluß auf die Erscheinung haben, die von mir gewählte einfachere Rechnungsweise mit der mittleren Geschwindigkeit ist meiner Meinung nach vollkommen gerechtfertigt. Um das einzusehen, genügt das Energieprinzip. Eine der Wirkung der Schwerkraft unterworfenen Luftmolekel, oder eine Wassermolekel muß eine höhere Energie zeigen, wenn sie eine Höhe h m nach abwärts in der Atmosphäre oder im Ozean herabgestiegen ist, oder umgekehrt muß sie eine mindere Energie zeigen, wenn sie aufgestiegen ist, was zu den von mir festgestellten Beziehungen, zum Sama-Zustand der Materie führt.

Ein besonders instruktives Beispiel für die Notwendigkeit des Sama-Zustandes sei noch kurz angeführt: In einem Zylinder befinde sich Wasserdampf von der Temperatur T_1 beim Druck P_1 und Volumen V_1 im trocken gesättigten Zustand und der Dampf expandiere nun auf den Druck P_2 und das Volumen V_2 bei der Temperatur T'_2 (T_1 und T'_2 müssen hier als mittlere Temperaturen aufgefaßt werden, da infolge des Sama-Zustandes von unten nach oben ein Samagefälle bezüglich der Temperatur bestehen muß, das allerdings nur klein und in einem Dampfzylinder praktisch kaum nachweisbar ist). Nach der Expansion ist nun der Dampf nicht mehr trocken, sondern von Wasserbläschen durchsetzt. Die Menge des entstandenen Wassers geht aus der bekannten Beziehung von Clausius hervor. Die Wasserbläschen

¹⁾ ZS. f. Phys. **16**, 79, 1923.

²⁾ Ebenda **15**, 280 ff., 1923.

besitzen nun je eine individuelle potentielle Energie in bezug auf den unteren Zylinderboden, sie können und werden nach unten sinken auf den Zylinderboden, und je entsprechend ihrer Fallenergie Wärme produzieren, die das Dampf-Wassergemisch aufnimmt. Das Resultat dieser Wärmeaufnahme ist eine Dampftemperatur T_2 , die gesamte potentielle Energie der Wassertropfchen vor dem Fall habe also den Wert $E = C \cdot (T_2 - T'_2)$. Bestände nun vor dem Herabsinken der Wasserbläschen nicht ein Samagefälle im Zylinder, wäre also die Temperaturenergie der Teilchen darin nicht abhängig vom Abstand der Teilchen vom Zylinderboden, in der Weise, daß die Temperaturenergie plus der potentiellen Energie der Teilchen in bezug auf den Zylinderboden für alle Teilchen eine Konstante ist, so würde die Endtemperatur T_2 nach Senkung der Teilchen abhängig sein von der Form des Zylinders. Z. B. ist in einem horizontal liegenden quadratischen Zylinder von der Querschnittslänge L und dem Querschnitt $Q = L^2$ die potentielle Energie der kondensierten Wasserteilchen je Längeneinheit des Zylinders proportional dem Ausdruck $Q/2$, in einem Zylinder gleichen, aber kreisförmigen Querschnitts Q in bezug auf den am tiefsten liegenden Teil des Zylinderbodens aber nur proportional mit Q/π , im quadratischen Zylinder würde also T_2 größer werden als im kreisförmigen, wenn es kein Samagefälle gäbe. Noch deutlicher wird das, wenn man sich vorstellt, der Zylinder stehe senkrecht, und der Zylinderteil vom Volumen V_1 , der nicht vom Kolben befahren wird, sei senkrecht nach unten zu einem engen recht langen Rohr ausgebildet. Die Expansionsendtemperatur T_2 nach Senkung der Wasserteilchen wird dann eine Funktion dieser Rohrlänge, man könnte es, wenn es keinen Sama-Zustand gäbe, im Prinzip so einrichten, daß $T_2 > T_1$ wird. Es gibt also, nach dem Energieprinzip, einen Sama-Zustand, der noch recht interessante Konsequenzen hat, worauf ich in meinem im Druck befindlichen Buch „Kreisprozeßkunde“, Verlag Koesel u. Pustet in München, eingehend zurückkomme. Hier würde das zu weit führen.

Bemerkung
zur „Erwiderung“ des Herrn v. Dallwitz-Wegner¹⁾.

Von **G. Jäger** in Wien.

(Eingegangen am 11. Juli 1923.)

Herr v. Dallwitz-Wegner unterläßt es, das Maxwell-Boltzmannsche Gesetz zu widerlegen, er begnügt sich damit, zu behaupten, ich hätte infolge eines „Übersehens“ in Gleichung (1) falsche Integrationsgrenzen eingesetzt. Da ich meine seit Jahrzehnten als richtig anerkannte Gleichung auch heute noch für richtig halte, so muß ich Herrn v. Dallwitz-Wegner bitten, die nach seiner Meinung richtigen Integrationsgrenzen anzugeben.

¹⁾ Vgl. vorstehend.

Polare und axiale Vektoren in der Physik.

Von F. Fiala in Graz.

Entgegnung auf die gleichnamige Abhandlung von F. Emde¹⁾.

(Eingegangen am 17. Juni 1923.)

Herr Emde kommt in seiner Abhandlung zu dem Schlusse, daß man bei dynamischen und elektromagnetischen Vektoren nicht entscheiden könne, ob sie polar oder axial sind, und daß die Entscheidung für die Physik überhaupt zwecklos sei. Alledem kann ich nun durchaus nicht zustimmen. Gelegentlich einer Untersuchung über die Grundlagen der Vektorenrechnung, deren Ergebnisse ich bald veröffentlichen zu können hoffe, habe ich entgegen der allgemein herrschenden, aber nirgends ausdrücklich begründeten Ansicht gefunden, daß polare und axiale Vektoren nicht denselben Rechengesetzen gehorchen. Trifft dies zu, so erlangt die immer wieder aufgeworfene und vielumstrittene Frage nach der Bedeutung und der Unterscheidung polarer und axialer Vektoren auch praktische Wichtigkeit. Es möge mir daher gestattet sein, die Beantwortung dieser Frage von meinem Standpunkte aus zu versuchen, wobei ich mich möglichst an die obengenannte Abhandlung des Herrn Emde anschließe, und um Wiederholungen zu vermeiden, die dort gebrauchte Einteilung und Numerierung der Absätze benutze. Nur zur Einleitung glaube ich etwas weiter ausholen zu müssen.

Zunächst muß eine brauchbare Definition der Begriffe polar und axial vorausgehen, wenn von einer ihrerseits wohldefinierten physikalischen Größe entschieden werden soll, ob sie polarer oder axialer Natur ist. Dabei ist zu beachten, daß bereits bei der skalaren Behandlung der Physik eine Reihe von Beziehungen zwischen den physikalischen Größen benutzt wird, um auf die willkürlich gewählten Maßeinheiten der Masse, Länge und Zeit die der übrigen physikalischen Größen zurückzuführen. Diese Beziehungen werden nun auch bei vektorieller Darstellung der Physik aufrechterhalten und ergeben, da eine Gleichung nur zwischen Größen derselben Art bestehen kann, die polare oder axiale Natur aller abgeleiteten Größen, sobald sie für einige wenige Grundgrößen bekannt ist.

In der vorauszuschickenden Erklärung der Begriffe polar und axial spielt der Schraubensinn des Raumes eine große Rolle. Ebenso wie einer Kurve zweierlei Fortschreitungsinn und einer Fläche

¹⁾ ZS. f. Phys. 12, 258, 1922.

zweierlei Umlaufssinn, kann auch dem dreidimensionalen Raume zweierlei Schraubensinn zugeschrieben werden. Beide sind gleichberechtigt und nur durch willkürliche Festsetzung kann einer von ihnen als positiv bezeichnet werden. Das gilt auch vom physikalischen Raum. Die Natur zeichnet keine der beiden Möglichkeiten vor der anderen aus. Ein bestimmter Sinn wird dem Raume immer erst von uns durch die Wahl eines Koordinatensystems aufgeprägt. Daher entspricht es der Forderung, die Naturgesetze möglichst unabhängig von der speziellen Wahl eines Koordinatensystems auszusprechen, wenn wir zugleich mit der Einführung der Vektorenrechnung, durch die wir die Unabhängigkeit von Drehungen des Bezugssystems erreichen, auch die Unabhängigkeit von Spiegelungen zu gewinnen suchen.

Dies gelingt nur durch die folgerichtig durchgeführte Unterscheidung polarer und axialer Größen.

An einem Beispiel soll dies kurz erläutert werden: Der Satz: „Fließt ein elektrischer Strom in der Richtung der positiven x -Achse durch den Ursprung und befindet sich in einem positiven Abstand auf der y -Achse ein magnetischer Nordpol, so erfährt dieser eine Kraft in der Richtung der positiven z -Achse“, ist nur in einem Rechtssystem richtig. In einem Linkssystem müßten wir sagen: „in der Richtung der negativen z -Achse“. Dieses Naturgesetz lautet also in den beiden Arten von Koordinatensystemen verschieden. Dem können wir nun abhelfen, wenn wir von einem positiven Magnetpol sprechen, der beide mal in der positiven z -Richtung beschleunigt wird.' Dann müssen wir aber den magnetischen Nordpol in einem Rechtssystem als positiv, in einem Linkssystem als negativ bezeichnen, d. h. wir machen das Vorzeichen der magnetischen Polstärke vom Koordinatensystem abhängig. Dasselbe hätten wir auch erreichen können, wenn wir als (positiven) elektrischen Strom in einem Rechtssystem den von der Kohle zum Zink, in einem Linkssystem den entgegengesetzten bezeichnet und den magnetischen Nordpol beibehalten hätten. Und doch wird mit diesem zweiten Wege kein Physiker einverstanden sein. Denn nach dem heutigen Stande unserer Kenntnis vom Wesen der Elektrizität und des Magnetismus sind wohl positive und negative Elektrizität voneinander trennbar und wesentlich voneinander verschieden, nicht aber Nord- und Südmagnetismus. Nach der Auffassung der Molekularströme hat man sich der Rechtsschraube zu bedienen, um anzugeben, auf welcher Seite des Stromkreises Nord- und auf welcher Südmagnetismus auftritt. Durch den Schraubensinn des jeweiligen Bezugssystems wird aber dem Kreisstrom eine der beiden Seiten, und zwar bei Rechtssystemen die nord-, bei Linkssystemen

die süd magnetische Seite als positiv bezeichnet, wie es dem ersten Wege entspricht. In der magnetischen Polstärke haben wir also eine Größe vor uns, deren Vorzeichen zweckmäßig vom Schraubensinn des jeweiligen Bezugssystems abhängig zu machen ist. Dasselbe trifft dann auch für das magnetische Moment zu, nur daß dieses eine vektorielle Größe ist. Magnetische Polstärke und magnetisches Moment sind nun Beispiele axialer physikalischer Größen im Sinne der folgenden Definition.

In der Vektorenrechnung des dreidimensionalen Raumes treten vier Stufen von Größen auf: die reellen Zahlen, die Vektoren [das sind Strecken von bestimmter absoluter Länge und bestimmter Richtung (\equiv Lage + Fortschreitungsinn)], die Bivektoren [das sind ebene Flächenstücke von bestimmtem absoluten Flächeninhalt und bestimmter Stellung (\equiv Lage + Umlaufssinn)] und die Trivektoren (das sind Körper von bestimmtem absoluten Rauminhalt und bestimmtem Schraubensinn).

Jede dieser Größen kann unabhängig von jeglichem Bezugssystem, oder wenn sie in einem Bezugssystem gegeben ist, unabhängig von dessen Schraubensinn gegeben sein, dann heiße sie polar, oder sie kann in solcher Abhängigkeit vom Schraubensinn eines Bezugssystems gegeben sein, daß sie mit diesem zugleich ihr Vorzeichen bzw. ihren Sinn ändert, dann heiße sie eine axiale Größe.

Es gibt also sowohl polare reelle Zahlen, Vektoren, Bivektoren und Trivektoren als auch axiale.

Zu I. Geometrie und Kinematik.

Die Zahl Fünf, die absolute Längenzahl eines vorgegebenen Vektors, die absolute Flächenzahl eines Bivektors, die absolute Raumzahl eines Trivektors sind Beispiele für polare reelle Zahlen. Hingegen ist die relative Raumzahl eines quaderförmigen Trivektors, dessen Sinn dadurch gegeben ist, daß drei in den verschiedenen Richtungen unmittelbar aufeinanderfolgende Kanten mit Pfeilspitzen versehen sind, eine axiale Zahl, denn ist sie v in einem Rechtssystem, so ist sie $-v$ in einem Linkssystem.

Eine Strecke, die mit einer Pfeilspitze zur Bezeichnung ihres Sinnes versehen ist, ist ein polarer Vektor. Hingegen ist eine Strecke, die durch die Vorschrift gegeben ist, daß sie auf einem mit einem Drehpfeile versehenen Kreise im positiven Sinne senkrecht stehen soll, ein axialer Vektor; denn positiver Schraubensinn in einem Rechtssystem und positiver Schraubensinn in einem Linkssystem sind ent-

gegengesetzt, also hat auch der durch diese Vorschrift definierte Vektor in den beiden Arten von Koordinatensystemen entgegengesetzten Sinn.

Der mit einem Drehpfeil zur Bezeichnung seines Umlaufssinnes versehene Kreis ist ein polarer Bivektor. Der Einheitsbivektor parallel zur yz -Ebene aller rechtwinkligen Koordinatensysteme mit gemeinsamer positiver x -Achse ist ein axialer Bivektor; denn in allen Rechtssystemen mit gemeinsamer positiver x -Richtung ist es ein und derselbe Bivektor, in allen Linkssystemen mit ebenderselben positiven x -Richtung aber der entgegengesetzte.

Ein durch drei nicht in einer Ebene liegende, in bestimmter Reihenfolge unmittelbar aneinandergeschlossene polare Vektoren bestimmter Trivektor ist polar. Hingegen ist er axial, wenn einer oder alle drei bestimmenden Vektoren axial sind. Ebenso ist ein durch einen Bivektor und einen Vektor oder umgekehrt durch einen Vektor und einen Bivektor bestimmter Trivektor polar, wenn beide polar oder beide axial sind, und axial, wenn einer von beiden polar, einer axial ist. Axial ist auch der Trivektor vom relativen Rauminhalte -8 cm^3 , denn je nachdem, ob wir ein Rechtssystem oder ein Linkssystem der Konstruktion dieses Trivektors zugrunde legen, bilden die Kanten des etwa würfelförmig gedachten Trivektors ein Linkssystem oder ein Rechtssystem.

Zu 1. Ein Stab, der an einem Ende schwarz und am anderen weiß ist, mit der Festsetzung, daß stets schwarz zuerst und dann weiß kommen soll, ist sicher ein polarer Vektor, denn er wird, wenn wir statt eines Rechtssystems ein Linkssystem zugrunde legen, seine Farben und damit seinen Sinn nicht wechseln. Wenn wir den Übergang vom Rechtssystem zum Linkssystem in der Weise vornehmen, daß alle drei Achsen ihren Sinn verkehren (Inversion), so ändert das noch immer nichts an den Komponenten¹⁾ des Stabes in den beiden Koordinatensystemen, wohl aber werden die Koordinaten des Vektors (das sind die relativen Längenzahlen der Komponenten bezüglich der Einheitsvektoren auf den Achsen) in die entgegengesetzten übergehen. Bewirken wir den Übergang vom Rechtssystem zum Linkssystem in der Weise, daß wir nur die x -Achse umkehren (Spiegelung an der yz -Ebene), so ändert sich auch an den Komponenten nichts, aber von den drei Koordinaten wechselt die erste ihr Vorzeichen, die beiden

¹⁾ Wir unterscheiden stets zwischen den Komponenten $v_x = v_x i$, $v_y = v_y j$, $v_z = v_z k$ und den Koordinaten v_x , v_y , v_z eines Vektors $v = v_x + v_y + v_z = v_x i + v_y j + v_z k$, wie Weierstrass a und $b i$ die Komponenten, a und b die Koordinaten der komplexen Zahl $a + b i$ nennt. Leider macht die Enzykl. math. Wiss. diesen wichtigen Unterschied nicht.

anderen nicht. Es ist daher nicht gut, das Verhalten der Koordinaten zur Unterscheidung von polaren und axialen Größen heranzuziehen (wie es in der Enzykl. math. Wiss. 4, 14, S. 9 geschehen ist), um so mehr, als dieses Kennzeichen den Zahlen gegenüber ganz versagt.

Eine Scheibe, die auf einer Seite schwarz, auf der anderen weiß ist, ist im wesentlichen nichts anderes als der ebenbesprochene Stab. Sie kann durch einen polaren Vektor ebensogut dargestellt werden, wie durch einen axialen Bivektor. Denn der Sinn von Schwarz nach Weiß ist unabhängig vom Schraubensinn eines Bezugssystems. Wollen wir aber die schwarz-weiße Scheibe durch einen Bivektor darstellen, so kann das nur ein axialer sein, denn um einen Bivektor anzugeben, brauchen wir außer dem absoluten Flächeninhalt und der Lage noch den Umlaufssinn; ein solcher ist aber durch die verschiedene Farbe der beiden Seiten allein nicht bestimmt, kann also nur durch den Schraubensinn irgend eines Bezugssystems zugeordnet werden und ändert sich daher beim Übergang von einem Rechtssystem zu einem Linkssystem. Genau so gut wie die schwarz-weiße Scheibe können wir auch den schwarz-weißen Stab durch einen axialen Bivektor darstellen.

Zu 2. Ein Ebenenstück mit angezeichnetem Umlaufssinn (Drehscheibe) ist zunächst durch einen polaren Bivektor darstellbar. Erst durch ein zugrunde gelegtes Rechts- oder Linkssystem wird dem Umlaufssinn der eine oder der andere Fortschreitungsinn zugeordnet und daher kann die Drehscheibe auch durch einen axialen Vektor dargestellt werden.

Für den Drehzylinder gilt dasselbe; man kann ihn durch einen polaren Bivektor oder einen axialen Vektor gleich gut darstellen. Aus dem Sinn des in der Achse liegenden Vektors kann nicht anders als mit Hilfe des Schraubensinnes eines Bezugssystems auf den Umlaufssinn des rotierenden Zylinders geschlossen werden. Soll sich dieser unter allen Umständen richtig ergeben, muß der Vektor ein axialer sein.

Genau so wie zwischen den axialen Vektoren und den polaren Bivektoren und wie zwischen den polaren Vektoren und den axialen Bivektoren eine eindeutige Zuordnung besteht, ist dies auch zwischen axialen reellen Zahlen und polaren Trivektoren sowie zwischen polaren reellen Zahlen und axialen Trivektoren der Fall. Diese eindeutige Zuordnung hat Grassmann „Ergänzung“ genannt. Wir sehen daraus, daß wir, so notwendig auch die Scheidung der Größen in reelle Zahlen, Vektoren, Bivektoren und Trivektoren ihrer „Stufe“ und in polare und axiale ihrer „Art“ nach für die Aufstellung und Klarlegung der Begriffe ist, praktisch doch mit nur viere derselben auskommen können.

Entweder werden wir also alle axialen Zahlen, Vektoren, Bivektoren und Trivektoren durch ihre Ergänzungen, also polare Trivektoren Bivektoren, Vektoren und Zahlen ersetzen, so daß wir nur mit polaren Größen zu tun haben, die wir dann zur Unterscheidung mit kleinen lateinischen Buchstaben z (reelle Zahlen), kleinen deutschen v (Vektoren), großen deutschen \mathfrak{B} (Bivektoren) und großen lateinischen T (Trivektoren) bezeichnen.

Oder wir werden alle Bivektoren und Trivektoren, wenn sie axial sind, durch polare, und wenn sie polar sind, durch axiale Vektoren und Zahlen ersetzen, so daß wir nur mit polaren und axialen Zahlen, sowie mit polaren und axialen Vektoren zu tun haben. Für Zahlen verwenden wir wieder lateinische, für Vektoren deutsche Buchstaben. Da aber die Physik dabei ohne Rücksicht auf polar und axial große und kleine gemischt gebraucht, werden wir, falls sich dies als notwendig erweist, ein eigenes Unterscheidungszeichen für diesen Zweck einführen müssen.

Der erste Vorgang entspricht mehr den Zwecken und Gepflogenheiten der Geometrie, der zweite mehr denen der Physik. Wir wollen also Pfeile und Doppelschichten als polare, Drehscheiben und Drehzylinder als axiale Vektoren darstellen.

Zu 3. Hinsichtlich der Addition ist zu bemerken, daß polare und axiale Vektoren nicht zueinander addiert werden können, so daß ein einziger Vektor ihre Summe darstellen würde. Es können immer nur die polaren und die axialen Vektoren für sich addiert werden und schließlich bleibt im allgemeinen die Summe aus einem polaren und einem axialen Vektor übrig, die ebensowenig weiter ausführbar ist wie in der komplexen Zahl $z \equiv x + yi$ die „Addition“ der reellen und der imaginären Komponente. Dennoch läßt sich eine komplexe Zahl mit einem einzigen Buchstaben bezeichnen, mit dem gerade so zu rechnen ist, als wäre das Ganze eine einzige reelle Zahl. Sobald die beiden Komponenten getrennt geschrieben werden, dient das Zeichen i zu ihrer Unterscheidung. Letzteres hat aber bei der Multiplikation noch eine besondere Eigenschaft, nämlich die, daß $ii = -1$ ist. Daher ist es noch fraglich, ob sich das Zeichen i , wie wir nun wohl vermuten, auch zur Unterscheidung polarer und axialer Größen eignet. Dazu müssen wir ihr Verhalten bei der Multiplikation untersuchen.

Bei der inneren Multiplikation von polaren und axialen Vektoren ergibt sich bereits ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden. Das innere Produkt eines polaren Einheitsvektors mit sich selbst, ist nämlich die polare Zahl $+1$, hingegen das innere Produkt

eines axialen Einheitsvektors mit sich selbst die polare Zahl -1 . Denn da ein axialer Vektor und ein polarer Bivektor ein und dasselbe ist, können wir statt des Produktes eines axialen Einheitsvektors mit sich selbst auch das Produkt eines polaren Einheitsbivektors mit sich selbst bilden. Den polaren Einheitsbivektor \mathfrak{E} selbst können wir als äußeres Produkt zweier aufeinander senkrechter polarer Einheitsvektoren e_1 und e_2 auffassen, also $\mathfrak{E} = [e_1 e_2]$. Dann ist sein inneres Produkt mit sich selbst

$$\mathfrak{E}\mathfrak{E} = [e_1 e_2][e_1 e_2] = -[e_1 e_2] \cdot [e_2 e_1] = -e_1(e_2 e_2)e_1 = -e_1 e_1 = -1,$$

da ja das Produkt eines polaren Einheitsvektors mit sich selbst $+1$ ist.

Zu 4. Bei der äußeren Multiplikation von zwei polaren Vektoren entsteht zunächst ein polarer Bivektor, denn sein Umlaufsinn ist durch die in ihrer unvertauschbaren Reihenfolge aneinandergefügteten Vektoren unmittelbar bestimmt. Statt des polaren Bivektors setzen wir — mit Hilfe des Schraubensinnes eines Bezugssystems — einen axialen Vektor.

Ebenso wie das äußere Produkt von zwei polaren Vektoren, ist auch das von zwei axialen Vektoren ein polarer Bivektor oder ein axialer Vektor, nämlich der entgegengesetzte desjenigen, den die mit ihnen in absoluter Längenzahl und Richtung übereinstimmenden polaren Vektoren ergeben würden. Zur kurzen Erläuterung nehmen wir drei aufeinander senkrechte polare Einheitsvektoren j_p, i_p, l_p an; ob sie ein Rechts- oder ein Linkssystem bilden, bleibt sich gleich. Durch den Zeiger p bezeichnen wir diese Vektoren ausdrücklich als polare, während wir axiale durch den Zeiger a kenntlich machen wollen. Dann ist das äußere Produkt der polaren Einheitsvektoren j_p und i_p der polare Einheitsbivektor $[j_p i_p]_p$ oder der axiale Vektor l_a , der also in allen Systemen gleichen Schraubensinnes wie j_p, i_p, l_p mit dem polaren Vektor l_p übereinstimmt, in allen entgegengesetzten aber $-l_p$ ist. Um das äußere Produkt der axialen Einheitsvektoren j_a und i_a zu bilden, gehen wir zu den polaren Bivektoren $[i_p l_p]_p \equiv j_a$ und $[l_p j_p]_p \equiv i_a$ über und bilden deren äußeres Produkt. Es ist $[[i_p l_p]_p [l_p j_p]_p]_p = [i_p (l_p l_p) j_p]_p = [i_p j_p]_p = -[j_p i_p]_p$, d. h. es ergibt sich der polare Einheitsbivektor $-[j_p i_p]_p$ oder der axiale Einheitsvektor $-l_a$.

Es gibt also sowohl das innere als auch das äußere Produkt zweier axialer Vektoren gerade das entgegengesetzte des Produktes der entsprechenden polaren Vektoren.

Es ist daher wegen dieses Unterschiedes im Ergebnis der Multiplikation unbedingt notwendig, polare und axiale Vektoren von

Anfang an mit einem Unterscheidungszeichen zu versehen. Dies unterlassen zu haben, ist der Hauptmangel der üblichen Vektorenrechnung. Und doch ist er ganz einfach zu beheben. Denn aus unseren Feststellungen über innere und äußere Multiplikation geht hervor, daß sich als Unterscheidungszeichen axialer Vektoren von polaren der Faktor $i \equiv \sqrt{-1}$ vollkommen eignet. Wir würden also in unseren Beispielen schreiben:

$$jj = 1, \quad ji \cdot ji = -1, \quad [j] = li$$

und

$$[[f]l][li] = [jifi] = -[j] = -li.$$

Da nun i in der Bedeutung $\sqrt{-1}$ gebraucht wird, sollen von nun an die drei aufeinander senkrechten Einheitsvektoren j, k, l heißen statt i, j, k , wenn man nicht überhaupt e_1, e_2, e_3 vorzieht.

Wir wollen nur kurz bemerken, daß auch für Skalare dasselbe gilt. Denn das Produkt der axialen Zahl 1 mit sich selbst entspricht dem Produkt des polaren Trivektors (jkl) mit sich selbst. Dieses ist aber $(jkl)(jkl) = -jklklj = -jkl(l)kj = -j(fl)j = -jj = -1$. Also ist der polare Einheitstrivektor $jkl = i$, d. h., die axiale Zahl 1 ist der imaginären Einheit i gleich und der Faktor i ist das geeignete Kennzeichen einer axialen Zahl gegenüber einer polaren.

Dem Übergang von einem Bezugssystem zu einem entgegengesetzten Schraubensinnes entspricht die Ersetzung von $+i$ durch $-i$. Diese bewirkt dabei in der gewünschten Weise die Änderung des Vorzeichens bzw. des Sinnes axialer Größen. An den Beispielen der Inversion ($j' = -j, k' = -k, l' = -l$) und der Spiegelung ($j' = -j, k' = k, l' = l$) sehen wir sofort, daß $j'k'l' = (-j)(-k)(-l) = (-j)kl = -jkl = -i$ ist.

Der Faktor i leistet nun wirklich alles, was wir verlangen: er verhindert die Ausführung der Addition polarer und axialer Größen; liefert bei der inneren und äußeren Multiplikation zweier axialer Größen das durch die Assoziativität der Multiplikation geforderte Minuszeichen und sorgt schließlich noch für richtige Transformation bei Änderung des Schraubensinnes des Bezugssystems. Auch der bekannte Satz, daß das innere Produkt von zwei polaren oder zwei axialen Größen polar, hingegen das einer polaren und einer axialen Größe axial ist, kommt in den Formeln

$$1.1 = 1, \quad i.i = -1, \quad 1.i = i.1 = i$$

zum Ausdruck.

Zu 5, 6, 7. Es ergibt sich nun folgende Übersicht der Produkte:

$a \cdot b = c$	$a \cdot b = d$	$a \cdot bi = di$	$a \cdot bi = ci$
$a \cdot b = c$	$(ab) = d$ $[ab] = ci$	$(abi) = di$ $[abi] = -c$	$a \cdot bi = ci$
$ai \cdot b = ci$	$(ai b) = di$ $[ai b] = -c$	$(ai bi) = -d$ $[ai bi] = -ci$	$ai \cdot bi = -c$
$ai \cdot b = ci$	$ai \cdot b = di$	$ai \cdot bi = -d$	$ai \cdot bi = -c$

Alle hier auftretenden Faktoren i fehlen in der üblichen Vektorenrechnung, daher auch die Minuszeichen. Es ergibt sich also in dieser verbesserten Vektorenrechnung z. B. als vektorielles Produkt eines polaren mit einem axialen Vektor der entgegengesetzte polare Vektor wie in der üblichen Vektorenrechnung. Darum lautet auch die Identität

$$[a[bc]] \equiv (ab)c - (ac)b$$

entgegengesetzt (merke: Mitte minus).

Das Beispiel aus der Kinematik heißt dann richtig: Umfangsgeschwindigkeit = [Ortsvektor \times Winkelgeschwindigkeit].

Zu 8. Ein Volumelement ist, wie auch ein endliches Volumen, ein polarer Trivektor oder eine axiale Zahl, wenn es durch drei polare oder durch einen polaren und zwei axiale Vektoren bestimmt ist oder auch durch einen Bivektor und einen Vektor, die beide polar oder beide axial sind. In den zugehörigen anderen Fällen ist es ein axialer Trivektor oder eine polare Zahl.

Die Bezeichnung gerade Skalare deckt sich mit der Bezeichnung polare, und wie wir gesehen haben, reelle Zahl; ebenso ungerade Skalare mit axiale oder imaginäre Zahl.

Zu 9. Handelt es sich um einen polaren Vektor als Funktion eines polaren Vektors und wird nach letzterem differenziert, so ist der Differentialoperator ∇ polar, und daher nach dem bisher Gesagten $\text{div } v = (\nabla v) = u$ eine polare Zahl und $\text{rot } v = [\nabla v] = wi$ ein axialer Vektor und bei einem axialen Vektor als Funktion eines polaren $\text{rot } vi = [\nabla vi] = -w$ ein polarer Vektor. Bei Funktionen eines axialen Vektors ist der Differentialoperator auch axial, also $i\nabla$ und es wird für einen polaren Vektor als Funktion $i \text{ rot } v = [i\nabla v] = -w$ und für einen axialen $i \text{ rot } vi = -[\nabla v] = -wi$.

Zu 10. Bildet man von dem als polar vorausgesetzten Vektor $v \equiv j \sin x + i \cos x$ den Rotor, so erhält man:

$$\text{rot } v = [\nabla v] = i(j \sin x + i \cos x) = vi,$$

und wenn man davon wiederum den Rotor nimmt:

$$\text{rot rot } v = [\nabla [\nabla v]] = i \cdot i(j \sin x + i \cos x) = -v.$$

Hier ist also $\text{rot } v = vi$ keineswegs die „Ergänzung“ des Vektors v , sondern der im System j, k, l mit dem polaren Vektor v übereinstimmende axiale Vektor vi . Der zweite Rotor $\text{rot rot } v = [\nabla[\nabla v]] = -v$ ist wieder polar und dem Vektor v entgegengesetzt.

Da $\text{div } v = \nabla v = 0$ ist, folgt aus der Identität $[\nabla[\nabla v]] \equiv \nabla^2 v - \nabla(\nabla v)$ auch $\nabla^2 v = -v$ oder $\nabla^2 v + v = 0$. Obwohl in der üblichen Vektorenrechnung $\text{rot rot } v = +v$ ist, ergibt sich dort dieselbe Differentialgleichung $\nabla^2 v + v = 0$, da in der üblichen Vektorenrechnung die Identität $[\nabla[\nabla v]] \equiv \nabla(\nabla v) - \nabla^2 v$ gilt. Die beiden Unstimmigkeiten heben sich gerade auf und so kommt es, daß hier und in vielen anderen Fällen die übliche Vektorenrechnung trotz ihrer Mangelhaftigkeit richtige Ergebnisse liefert. Dieser Umstand mag als Entschuldigungsgrund dafür anerkannt werden, daß die Wurzel aller Mängel der üblichen Vektorenrechnung und ihrer Abarten solange verborgen bleiben konnte.

Zu II. Dynamik und Elektrizitätslehre.

Zu 11. Die Masse ist eine physikalisch wohldefinierte Größe. Über ihre Natur aus der Gleichung: $\text{Masse} = \text{Massendichte} \times \text{Volumen}$ etwas erschließen zu wollen, heißt alle Physik auf den Kopf stellen. Die Masse ist ihrer physikalischen Definition nach durch eine stets positive Zahl gegeben, sie kann also beim Übergang von einem Rechtssystem zu einem Linkssystem ihr Vorzeichen nicht ändern und ist daher eine polare Zahl. Das geht unzweideutig aus ihrer physikalischen Definition hervor. Das absolute Volumen eines Körpers ist eine polare Zahl, also erfahren wir aus unserer Gleichung, die doch nur die Massendichte definiert, daß diese eine polare Zahl ist. Dabei ist, wie üblich, unter Volumen das absolute Volumen verstanden. Das hindert natürlich nicht, daß man in anderen Fällen, z. B. wenn es sich um ein- und ausströmende Flüssigkeit handelt, mit Recht und Vorteil das relative (mit einem Vorzeichen versehene) Volumen benutzt. Da dieses eine axiale Zahl ist, wäre auch die zugehörige Massendichte eine axiale Zahl, aber diese Definition ist nicht die übliche.

Auch die Elektrizitätsmenge ist eine polare Zahl, unabhängig vom Schraubensinn des Bezugssystems, also folgt für die mittels des absoluten Volumens definierte Elektrizitätsdichte, daß sie ebenfalls eine polare Zahl ist.

Zu 12, 13. Aus der Gleichung: $\text{Kraft} = \text{Masse} \times \text{Beschleunigung}$ geht, da Masse eine polare Zahl und Beschleunigung ein polarer Vektor ist, mit Sicherheit hervor, daß die Kraft ein polarer Vektor ist.

In der Gleichung: Kraft = Elektrizitätsmenge \times elektrische Feldstärke ist die Kraft ein polarer Vektor, die Elektrizitätsmenge eine polare Zahl, also die elektrische Feldstärke auch ein polarer Vektor.

Bei Benutzung des absoluten Volumens geht aus der Gleichung: Elektrische Stromdichte = Elektrizitätsdichte \times Geschwindigkeit der Elektrizität, da dann die Elektrizitätsdichte eine polare Zahl und die Geschwindigkeit ein polarer Vektor ist, hervor, daß die elektrische Stromdichte ein polarer Vektor ist. Bei Benutzung des relativen Volumens wäre die Elektrizitätsdichte eine axiale Zahl und die Stromdichte ein axialer Vektor. Wir sehen daraus, daß man nicht von vornherein behaupten kann, alle elektrischen Vektoren müssen gleicher Art sein. Sie können ja auch durch andere Größen als polare Zahlen miteinander verknüpft sein.

Zu 14. Aus den Maxwellschen Gleichungen ist zu erkennen, daß elektrische und magnetische Feldstärke ungleichartige Vektoren sind, also da die elektrische Feldstärke bereits als polar bekannt ist, muß die magnetische axial sein.

Zu 15. Der Poyntingsche Strahlungsvektor ist polar, aber dabei ist vorausgesetzt, daß in seiner Definition das absolute Volumen benutzt wird.

Im Ausdruck für die elektromagnetische Energie steht $\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2$ und nicht $\mathfrak{E}^2 - \mathfrak{H}^2$, da es sich nicht um die Summe der Quadrate der beiden Feldstärken handelt, wobei die axiale magnetische Feldstärke $-\mathfrak{H}^2$ ergeben würde, sondern um den absoluten Betrag des komplexen Feldvektors $\mathfrak{F} \equiv \mathfrak{E} + \mathfrak{H}i$. Würde in einem Raume, in dem ein bestimmter Feldvektor \mathfrak{F} herrscht, bei unveränderter elektrischer Feldstärke die magnetische durch die entgegengesetzte ersetzt, so würde sich der Energieinhalt nicht ändern. Das sagt auch die Beziehung $\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2 = (\mathfrak{E} + \mathfrak{H}i)(\mathfrak{E} - \mathfrak{H}i)$.

Zu 16. Auch daß die Kraftdichte ein polarer Vektor ist, gilt nur unter der Voraussetzung, daß sie mittels des absoluten Volumens definiert wird.

Zu 17, 18, 19, 20. Daß wir die Elektrizitätsmenge und nicht die magnetische Polstärke als polare Zahl auffassen, begründen wir mit der Trennbarkeit und dem vielfach verschiedenen Verhalten positiver und negativer Elektrizität. Hingegen ergibt sich aus der Erzeugung eines Magnetfeldes durch einen elektrischen Kreisstrom die axiale Natur des magnetischen Feldvektors.

Zu 21. Der Vektor $\mathbf{v} \equiv \mathbf{j} \sin x + \mathbf{k} \cos x$ kann ganz gut eine physikalische Bedeutung haben und hat sie auch, z. B. bei der Drehung der Polarisationssebene des Lichtes in einer Zuckerlösung.

Daraus ergeben sich keinerlei Widersprüche. Denn die Gleichung $\text{rot } v = vi$ bedeutet keinen solchen, und auch daß man einen polaren Vektor von seiner Ergänzung, die ein axialer Bivektor ist, nicht unterscheiden kann, ist ganz in der Ordnung.

Zu 22. In der vierdimensionalen Vektorenrechnung gibt es Zahlen, vierkomponentige Vektoren, sechskomponentige Bivektoren, vierkomponentige Trivektoren und einkomponentige (skalare) Quadriektoren. Bedenken wir, daß es in der Ebene Zahlen, zweikomponentige Vektoren und einkomponentige (skalare) Bivektoren gibt und in der Geraden nur Zahlen und einkomponentige (skalare) Vektoren, so erkennen wir auch sogleich die Gesetzmäßigkeit und Symmetrie des Systems. Auch im vierdimensionalen Raume kann man polare und axiale Zahlen, Vektoren, Bivektoren, Trivektoren und Quadriektoren unterscheiden, je nachdem, ob sie ihr Vorzeichen bzw. ihren Sinn beim Übergang von einem Bezugssystem zu einem entgegengesetzten Sinnes beibehalten oder ändern. Die Unterscheidung durch den Faktor i ist hier nicht möglich, denn diese setzt voraus, daß man die Einheitsgröße höchster Stufe, also hier den Einheitsquadriektor $e_1 e_2 e_3 e_4$ gleich i setzen kann, was aber nur in jedem $(4n + 3)$ -dimensionalen Raume möglich ist, wo erstens das Produkt dieser Einheitsgröße mit sich selbst -1 gibt, und zweitens die Multiplikation jeder beliebigen Größe des Systems mit dieser Einheitsgröße kommutativ ist. Wenn schon im dreidimensionalen Raume die Unterscheidung polarer und axialer Vektoren solche Schwierigkeiten bereitete, so ist es nicht zu verwundern, daß sie im vierdimensionalen Raume kaum versucht wurde. Aber das beweist doch nichts gegen die Möglichkeit und Notwendigkeit einer solchen Unterscheidung im dreidimensionalen Raume. Daß sie ganz ohne Willkür auch wirklich durchführbar ist und wie man dabei vorzugehen hat, zeigen die angeführten Beispiele.

III. Zusammenfassung und Folgerungen.

Zu 23. Aus dem Vorangehenden folgt, daß sich von jeder Größe, wenn sie nur physikalisch hinreichend definiert ist, mit Sicherheit entscheiden läßt, ob sie durch einen polaren oder einen axialen Vektor, und wenn sie eine Skalare ist, ob sie durch eine polare oder eine axiale Zahl darzustellen ist. Daß man dem Unterschiede, der in der Behandlungsweise der beiden Arten von Größen zu machen ist, durch den Faktor $i \equiv \sqrt{-1}$ gerecht wird, der allen axialen Zahlen und Vektoren beizufügen ist, haben wir kurz angedeutet.

Zu 24. Die Unterscheidung zwischen Vektoren und Bivektoren, ebenso zwischen Zahlen und Trivektoren ist neben der Unter-

scheidung von polaren und axialen Zahlen und Vektoren entbehrlich. Aber eine von beiden ist unbedingt notwendig. Das fordert das verschiedene Verhalten unserer Größen in der Vektorenrechnung.

Zu 25. Nun können wir uns auch erklären, wieso es kommt, daß die Unterscheidung von polaren und axialen Größen ebensowohl als die von Vektoren und Bivektoren, Zahlen und Trivektoren so häufig als entbehrlich erklärt wird. Indem man stillschweigend die eine macht, erscheint die andere überflüssig und im Handumdrehen sind es beide. Daß dies zu Fehlern führt, zeigt deutlich das Beispiel vom Vektor $v \equiv j \sin x + f \cos x$. Dieses zeigt aber auch, wie sich zwei solche Fehler wieder aufheben, so daß schließlich alles in Ordnung zu sein scheint. Um diese Fehler zu vermeiden, empfehle ich die Verwendung des Faktors i und hoffe, daß bald alle Physiker von der Zweckmäßigkeit dieses Hilfsmittels überzeugt sein werden.

Nachwort.

Als die vorliegende Arbeit bereits abgeschlossen war, erschienen die Bemerkungen des Herrn L. Prandtl¹⁾. Obwohl ich auch ihm nicht in allen Punkten beistimmen kann, möchte ich doch hervorheben, daß er ebenfalls auf die Notwendigkeit hinweist, zur Unterscheidung der beiden Größenarten eine neue Einheit, die er mit 1^* bezeichnet, einzuführen. Wie ich in meiner leider nicht gedruckten Dissertation (Graz 1919) gezeigt und auch im vorstehenden kurz angedeutet habe, kommt für diesen Zweck nur die imaginäre Einheit i in Betracht, die zugleich eine Reihe anderer guter Dienste leistet. Nähere Ausführungen darüber hoffe ich bald folgen lassen zu können.

¹⁾ ZS. f. Phys. **15**, 159, 1923.

Einige Bemerkungen zur Kenntnis des Mechanismus magnetischer Erscheinungen.

Von **Jakob Dorfmann** in Petrograd.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1923.)

I.

Die neueste Theorie des Atombaus von N. Bohr¹⁾ erlaubt uns den Ursprung des Paramagnetismus in einzelne Elektronengruppen im Atom zu verlegen, welche gerade in Ausbildung begriffen sind und einen Mangel an Stabilität aufweisen. Nun wissen wir, daß die äußersten Elektronen der Mutteratome (die sogenannten freien Elektronen) besonders schwach an ihre Atome gebunden sind. Diese Eigenschaft der Metalle steht damit im Zusammenhang, daß die „freien Elektronen“ einer unvollständig entwickelten Elektronenschale angehören. Deshalb versuchte ich aufzuklären, welche Rolle die Valenzelektronen der Atome im metallischen Zustande bei magnetischen Erscheinungen spielen. Um diese Frage zu beantworten, vergleiche ich die grammatomare Suszeptibilität der neutralen Metallatome mit der Suszeptibilität der von ihrer Valenzelektronenschale entkleideten, also der positiven Metallionen. In der folgenden Tabelle 1 sind unter χ_a die grammatomaren Suszeptibilitäten der Metalle bei Zimmertemperatur angeführt; sie entstammen den Messungen von Honda²⁾ und Owen³⁾. In der zweiten Kolonne sind unter χ_j die Suszeptibilitäten der Ionen nach den Messungen von Pascal⁴⁾ gegeben. Während χ_a direkt gemessen wird, erhält man das χ_j aus zahlreichen Messungen an Verbindungen auf Grund des „Gesetzes der Additivität“. Die χ_a beziehen sich ebenso wie die χ_j auf Zimmertemperatur und auf dieselbe Vergleichssubstanz. Das + - Zeichen bedeutet paramagnetisch, das — - Zeichen diamagnetisch. Bei polyvalenten Körpern sind diejenigen Ionen bevorzugt, die der höchsten Entblößungsstufe entsprechen und eine im Sinne der Bohrschen Theorie abgeschlossene Konfiguration besitzen. In der dritten Kolonne sind die Differenzen $\chi_a - \chi_j = \chi_e$ angeführt und sollen formell sozusagen die Suszeptibilität der äußersten Elektronenschale wiedergeben.

¹⁾ N. Bohr, Drei Aufsätze über Spektren und Atombau.

²⁾ K. Honda, Ann. d. Phys. **32**, 1027, 1910.

³⁾ Owen, Ebenda **37**, 657, 1912.

⁴⁾ Pascal, C. R. **158**, 1895, 1914.

Tabelle 1.

	$\chi_a \times 10^6$		$\chi_j \times 10^6$	$\chi_e \times 10^6 = (\chi_a - \chi_j)$
Li	+ 1,84	Li	— 4,2	+ 6,04
Be	+ 9,0	Be	— 8,55	+ 17,5
B	— 7,8	B	— 7,3	— 0,5
Na	+ 11,7	Na	— 9,2	+ 20,9
Mg	+ 13,3	Mg	— 10,1	+ 23,4
Al	+ 17,6	Al	— 13,1	+ 30,8
K	+ 15,6	K	— 18,5	+ 34,1
Ca	+ 43,0	Ca	— 15,9	+ 58,9
Cu	— 5,7	Cu	— 18	+ 12,3
Zn	— 10,1	Cu	+	—
Si	— 3,3	Zn	— 13,5	+ 3,4
Rb	+ 7,8	Si	— 20	+ 16,7
Ag	— 21,4	Rb	— 27,2	+ 35,0
Cd	— 19,0 ~ 20	Ag	— 31,0	+ 9,6
Sn	+ 0,3	Cd	— 20	+ 1 ~ 0
Sb	— 114	Sn	— 30,3	+ 30
Te	— 40,7	Sb	— 66,9	— 47
Cs	— 11	Te ^(?)	— 37,5 (?)	— 3,2 (?)
Ba	+ 33	Cs	— 41	+ 30
Au	— 29,5	Ba	— 38,2	+ 71,2
Hg	— 38	Au	— 45,8	+ 16,3
Pb	— 21	Hg	— 33,4 (?)	— 4,6 (?)
Bi	— 292	Tb ^(?)	— 45,8 (?)	+ 24,8 (?)
		Bi	— 69,8	— 221

Obgleich es von vornherein zu erwarten ist, daß bei diamagnetischen Stoffen (wie die meisten Ionen es sind) eine Zufügung von Elektronen sowohl die Dimensionen, als auch die Anzahl der präzessierenden Bahnen, also den Diamagnetismus vergrößern muß, bemerken wir in der Tabelle 1 meistens das Gegenteil. Die zu einem Ion zugefügten Valenzelektronen erniedrigen den Diamagnetismus des Metalls. Dies kann so verstanden werden, daß die hinzutretenden Valenzelektronen einen dem Ionendiamagnetismus superponierten Paramagnetismus mit sich bringen. Eine Ausnahme bilden B, Sb, Te, Hg und Bi. Allerdings können nicht alle diese Stoffe als Ausnahmen betrachtet werden, und zwar aus folgenden Gründen. Beim B ist χ_e von der Größenordnung der experimentellen Fehler; bei Hg schwanken eigentlich die experimentellen Daten für das χ_j zwischen — 40,8 bis — 33,1 so, daß das χ_e zwischen + 2,8 und — 4,8 schwankt; beim Te ist uns in χ_j die Anzahl der entfernten Elektronen unbekannt. Eine sichere Ausnahme bilden die homologen Stoffe Sb und Bi. Beim Cu vergleichen wir χ_a mit der χ_j des monovalenten Cu-Ions, da dieses

eben, wie aus dem Spektrum ersichtlich, ein im Bohrschen Sinne abgeschlossenes System bildet¹⁾.

Die in der Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse scheinen also darauf zu deuten, daß diejenige Elektronenbindung, welche den metallischen Eigenschaften, also dem Glanz, der Leitfähigkeit usw. günstig ist, zugleich das Auftreten des Paramagnetismus befördert. Diese empirische Regel kann mit der von Ladenburg²⁾ aufgestellten in Zusammenhang gebracht werden, welcher hervorhob, daß die paramagnetischen Ionen meistens gefärbt sind. Nun ist aber Farbe als das Zeichen der Absorption des Lichts im sichtbaren Wellengebiet aufzufassen und wird also durch eine schwache Elektronenbindung bedingt, worauf Bohr neulichst ausdrücklich aufmerksam machte. Als Illustration möchte ich ein interessantes Beispiel anführen. Wie bekannt, kann das Cupro-Ion im CuSO_4 sowohl gefärbt als auch farblos auftreten. Die Farbe wird hier durch das Wasser (Kristallwasser) hervorgerufen. Obgleich nun in den meisten uns bekannten Verbindungen das hinzutretende Kristallwasser nur den molekularen Diamagnetismus etwas vergrößert und durchaus keine Färbung bewirkt, liegen beim Cu die Verhältnisse ganz anders. Das CuSO_4 wird nach dem experimentellen Befund von Frl. Feytis³⁾ durch das Kristallwasser nicht nur gefärbt, sondern auch paramagnetischer als das farblose gemacht. Dieser Paramagnetismus rührt wahrscheinlich nicht vom Wasser selbst her, sondern von der durch das Kristallwasser deformierten äußeren Elektronenschale des Cupro-Ions. Es wäre zugleich zu bemerken, daß z. B. der sogenannte metallische Phosphor weniger diamagnetisch ist, als der weiße.

Vergleichen wir in derselben Weise wie früher die χ_j und χ_a beim Cr, Mn, Fe, Co, Ni, so finden wir etwas andere Gesetzmäßigkeiten. Das $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Cr}}$ (in K_2CrO_4) oder $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Mn}}$ (in KMnO_4), oder das $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Fe}}$ oder $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Ni}}$ in den Carbonylen sind sehr schwach magnetisch, jedenfalls schwächer als im metallischen Zustand. Fügen wir den Ionen ihre Valenzelektronen nacheinander hinzu, so bemerken wir, daß das Maximum des Paramagnetismus einer bestimmten Entblößungsstufe des betreffenden Atoms entspricht. Die Lage des Maximums entspricht also einer besonders günstigen Elektronenkonfiguration, welche natürlich sowohl von der Anzahl der anwesenden Elektronen, als auch von der

¹⁾ N. Bohr, l. c.

²⁾ Ladenburg, Naturwissenschaften 1920.

³⁾ Feytis, C. R. 153, 668, 1911. Leider hatte Frl. Feytis nur die spezifische Suszeptibilität statt der grammolekularen berechnet, weshalb diese Gesetzmäßigkeiten nicht hervortreten konnten.

Anziehungskraft des Kernes abhängt. Wie Kossel¹⁾ bemerkt hatte, wird die Magnetonzahl bei benachbarten Elementen oft hauptsächlich durch die Anzahl der anwesenden Elektronen bestimmt, so daß z. B. Mn und Fe dieselbe Elektronenzahl 23 und dieselbe Magnetonzahl 29 besitzen. Dieser Gedanke erlaubte Oxley²⁾ und (unabhängig von ihm) dem Verfasser, die eigentümlichen Eigenschaften der Mn-Cu-Al-Legierungen durch die Annahme zu erklären, daß dabei das Mn sich ein Elektron von den elektropositiven Komponenten aneignet und sozusagen ein „ferroidales“ Elektronengebäude bildet. Die Anwendung dieses Gedankens auf andere Familien des periodischen Systems kann zur Interpretation des sonderbaren Paramagnetismus des K_2HgJ_4 beitragen, wenn wir bedenken, daß das \ddot{Hg} genau ebensoviel Elektronen besitzt, wie das stark paramagnetische neutrale Atom des Pt. Tatsächlich hat man bei K_2HgJ_4 , ebenso wie beim metallischen Pt acht Magnetonen gefunden. Allerdings muß zugleich bemerkt werden, daß auch hier die Anzahl der Elektronen nicht unbedingt maßgebend ist, da doch, wie oben erwähnt, das \ddot{Hg} -Ion auch diamagnetisch aufzutreten pflegt.

Die Betrachtung von zahlreichen Metallen und Ionen hat uns gezeigt, daß eine schwache Bindung der Elektronen mit dem Paramagnetismus Hand in Hand geht. Wäre es tatsächlich der Fall, daß der Paramagnetismus aus der Unstabilität des entsprechenden Elektronengebäudes entstammte, so könnte man erwarten, daß selbst in großen Atomkomplexen der Paramagnetismus auftreten kann, sobald darin chemisch „ungesättigte“ sonst diamagnetische Atome vorhanden sind.

Es ist bekannt, daß die Anwesenheit ungesättigter Atome im Molekül stets die Färbung der Verbindung befördert. Deshalb wurden auch solche Atomanordnungen in der organischen Chemie „Chromophoren“ genannt. Zu ihnen gehören³⁾ Doppelbindungen, z. B.:



ferner Anhäufungen von Halogenen usw. Was die magnetischen Eigenschaften organischer Verbindungen anbetrifft, so hat sie Pascal⁴⁾ besonders systematisch studiert. Er fand nun, daß den einzelnen Komponenten atomare Suszeptibilitätskonstanten zugeschrieben werden können, und daß die molekulare Suszeptibilität der meisten bekannten

¹⁾ Kossel, Ann. d. Phys. 49, 229, 1917.

²⁾ Oxley, Proc. Roy. Soc. (A) 101, 264, 1922 und Nature 110, 290, 1922.

³⁾ Vgl. Kaufmann, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften, 1920.

⁴⁾ Pascal, Ann. chim. phys. 1909—1913.

Verbindungen dann einfach durch Addition (Gesetz der Additivität) nach der chemischen Formel richtig berechnet wird. Ein näheres Studium zeigte später, daß in zahlreichen Fällen noch Struktursummanden zugefügt werden mußten, welche die molekulare diamagnetische Suszeptibilität entweder erhöhen (also mit negativen Vorzeichen eintreten) oder erniedrigen. Es ergab sich, daß gerade alle obengenannten Gruppen den summierten molekularen Diamagnetismus erniedrigen. Bei Tautomeren, welche in gefärbter und farbloser Form vorkommen, scheint die erste schwächer diamagnetisch zu sein als die letzte. Pascal selbst hatte diese Eigentümlichkeit bemerkt. Er sagt: „Eine unvollständige Sättigung führt immer eine Erniedrigung des Diamagnetismus mit sich, so, daß diese magnetische Erscheinung als ein Kriterium für das Vorhandensein einer Doppelbindung im Molekül dienen kann... Die Doppelbindung entspricht einer besonderen Elektronenanordnung, welche die Rolle eines paramagnetischen Quasielements spielt“¹⁾. Allerdings bedeutet die Erniedrigung des Diamagnetismus hier nicht unbedingt einen sozusagen maskierten Paramagnetismus; dieses soll noch bewiesen werden. Für uns ist es vorläufig aber schon von großer Bedeutung, daß im allgemeinen die Lockerung einer Elektronenbindung zugleich eine Erniedrigung des molekularen oder atomaren Diamagnetismus mit sich bringt, obgleich die Dimensionen der präzessierenden Bahnen durch die Lockerung vergrößert werden.

Nun betreffen die rein magnetischen Messungen die Wirkung des gesamten Elektronenkomplexes, während uns die Eigenschaften einzelner Elektronengruppen interessieren. Das Studium dieser Eigenschaften kann mit optischen Mitteln durchgeführt werden, denn gerade bei den spektroskopischen Messungen können wir die Verhältnisse innerhalb bestimmter Elektronengruppen beobachten.

Ist der betreffende Stoff paramagnetisch, so ist die eine Orientierungsrichtung der Elementarmagnete, nämlich diejenige parallel dem äußeren Felde vor der entgegengesetzten Richtung bevorzugt. In der Richtung des Feldes beobachtet, muß der Stoff bei den entsprechenden Elektronenschalen die eine Umlaufrichtung vor der anderen bevorzugt aufweisen. Daraus folgt, daß dabei diejenige

¹⁾ Denselben Gedanken hatte auch teilweise Quartaroli (Gaz. chim. ital. 1915—1918) in Angriff genommen. Sein Gesichtspunkt unterscheidet sich aber wesentlich von dem hier durchgeführten. Während Quartaroli den Zusammenhang zwischen dem Paramagnetismus des Elektronengebäudes und seiner Asymmetrie aufstellt, habe ich hier nach dem Zusammenhang mit der Bindungsart gesucht.

Komponente des longitudinalen Zeemandoublets, welche der bevorzugten Bewegungsrichtung entspricht, intensiver sein soll als die andere. Diese Intensitätsverhältnisse, welche im Grenzfall (Sättigungsmagnetisierung) zum vollständigen Verschwinden der einen — nämlich der kurzwelligen — Komponente führen können, zeigen sich ebenfalls in dem Effekt der magnetischen Rotationspolarisation. Ist kein Paramagnetismus vorhanden, so stellt die Kurve der Abhängigkeit des

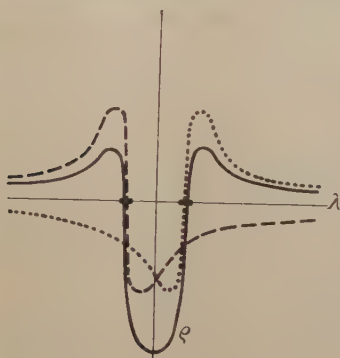


Fig. 1.

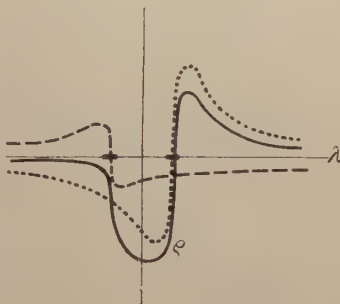


Fig. 2.

Faradayeffekts (Verdetsche Konstante ρ) von der Wellenlänge λ des auffallenden Lichtes eine symmetrische Figur dar (vgl. Fig. 1). Diese Figur kann auf graphischem Wege in zwei übereinandergelagerte entgegengesetzte Kurven (punktiert) geteilt werden. Dieser Teilungsvorgang hat eine physikalische Bedeutung, denn jede dieser Kurven entspricht einer Dublett Komponente. Verblaßt die eine Komponente, so entartet auch die symmetrische Kurve (vgl. Fig. 2). Im Grenzfall haben wir den Typus Fig. 3. Die Möglichkeit eines asymmetrischen Faradayeffekts ist also auf Grund der klassischen Hypothese und nicht nur nach der Theorie von Drude vorhanden, sobald wir den Elektronenbahnen eine ausgesprochene Vorzugsrichtung zuschreiben dürfen. Tatsächlich fand J. Becquerel¹⁾ analoge Fälle beim Studium des Zeeman- oder Faradayeffekts in Kristallen der stark paramagnetischen Verbindungen seltener Erden bei extrem niedrigen Temperaturen.

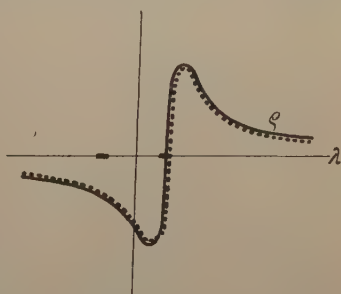


Fig. 3.

¹⁾ J. Becquerel, C. R. 1908, 1909; vgl. auch Kamerlingh Onnes Jubelband 1922.

Der Zeemaneffekt bei Absorption ist im allgemeinen in flüssigen und festen Körpern schwer zu beobachten, während der Faradayeffekt selbst bei mittleren Feldstärken genügend scharf erscheint. Die mögliche Asymmetrie des Faradayeffekts kann also ein sicheres Kriterium für das Vorhandensein einer bevorzugten Orientierungsrichtung der entsprechenden Elektronenschale bieten.

Eine solche Asymmetrie ergibt der von Schmauss¹⁾ und besonders von Elias²⁾ studierte Faradayeffekt des flüssigen Sauerstoffs

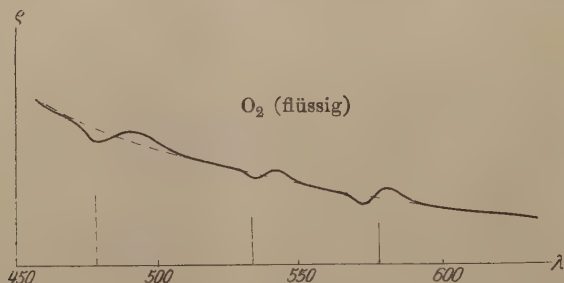


Fig. 4.

im Gebiete 400 bis 600 μ (vgl. Fig. 4). Dies deutet darauf hin, daß der Paramagnetismus sich in der äußersten Elektronenschale des O_2 -Moleküls bemerkbar macht. Pauer³⁾ hatte den Ursprung des Paramagnetismus des O_2 ins Innere des Moleküls verlegt. Es scheint aber, daß, obgleich O_2 nicht gefärbt ist, die äußerste Elektronenschale wenigstens einen Anteil an dem Paramagnetismus liefert.

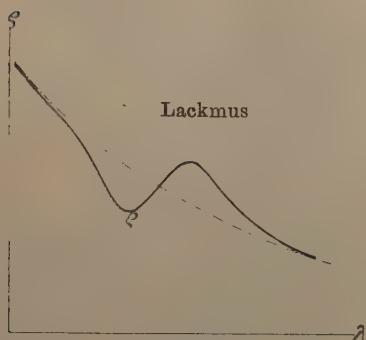


Fig. 5.

Wir erwarten nun denselben Effekt bei gefärbten Verbindungen. Schmauss⁴⁾ hatte den Faradayeffekt innerhalb eines Absorptionsstreifens an Anilinblau- und Lackmuslösungen studiert und fand die folgenden Abhängigkeitskurven (Fig. 5) (Lackmus).

Diese Ergebnisse wurden gerade wegen ihrer eigentümlichen Form stark angefochten, da man sie mit einer theoretisch unhaltbaren

¹⁾ Schmauss, Ann. d. Phys. **10**, 853, 1903.

²⁾ Elias, Ebenda **35**, 299, 1911.

³⁾ Pauer, Ebenda (4) **56**, 261, 1918 und Diss. München 1918.

⁴⁾ Schmauss, Ann. d. Phys. **8**, 842, 1902.

Variante der Drudeschen Theorie des Faradayeffekts in Beziehung gebracht hat. In der hier angegebenen Interpretation deuten sie auf das Vorhandensein eines tatsächlichen Paramagnetismus derjenigen Elektronenschale, die für die Farbe des Stoffes verantwortlich ist.

II.

Die neulich von Stern und Gerlach¹⁾ experimentell bewiesene räumliche Quantelung der Elektronenbahnen muß von nun an zur Basis der Theorie magnetischer Erscheinungen werden. Einstein und Ehrenfest²⁾ deuten den Einstellungsprozeß als einen Übergang zwischen zwei stationären Zuständen, welcher mit Emission bzw. Absorption monochromatischer Strahlung bestimmter Schwingungszahl verknüpft sein könnte. Bezeichnen wir die Energie ohne Feld mit E_0 , die Energie im Felde mit E_H , so folgt nach dem oben Gesagten und nach der Theorie des Zeemaneffekts³⁾

$$E_{+H} - E_0 = \pm h\nu = \pm (j_1 - j_2) \frac{\varepsilon H h}{m c 4 \pi}; \quad (1)$$

hier bedeutet h die Plancksche Konstante, ν die Schwingungszahl der monochromatischen Strahlung, j_1 und j_2 die sogenannten äquatorialen Quantenzahlen, ε die Ladung des Elektrons, m seine Masse, c die Lichtgeschwindigkeit und H die Intensität des wirkenden Feldes. Beim normalen Zeemandublett ist $j_1 - j_2 = \pm 1$.

Wirkt im Raume irgend ein wenn auch äußerst kleines Magnetfeld, so sind die räumlichen Lagen der Bahnen quantisiert. Bringen wir den gegebenen Stoff in ein größeres Magnetfeld hinein, so dürfen wir folgende Erscheinungen erwarten: entweder ist die dem äußeren Felde parallele Richtung der Magnetchen gleichberechtigt mit der entgegengesetzten (obwohl natürlich der parallelen Lage eine etwas kleinere potentielle Energie entspricht): in diesem Falle ist der Stoff diamagnetisch. Oder es besitzt irgend eine Elektronenschale des Atoms die in I. erwähnten Eigenschaften, dann kippt ein Teil der entgegengesetzt orientierten Bahnen um und stellt sich parallel der Feldrichtung, so daß wir zuletzt eine paramagnetische Polarisation erhalten. Beim Umlappen (Magnetisierung) muß jetzt eine jede Bahn die Energie $E_{+H} - E_{-H}$ ausscheiden in Form eines monochromatischen Impulses von der Schwingungszahl

$$\nu = (j_1 - j_2) \frac{\varepsilon H}{2 \pi m c}. \quad (2)$$

¹⁾ Stern und Gerlach, ZS. f. Phys. 9, 349, 1922.

²⁾ A. Einstein und Ehrenfest, Ebenda 11, 31, 1922.

³⁾ Vgl. Sommerfeld, Atombau.

Wir können uns nun vorstellen, daß unter der Wirkung desselben Feldes H ein Lichtstrahl von der gleichen Schwingungszahl ν die parallel der Feldrichtung schon eingestellten Elementarmagnete in ihre ursprüngliche Lage schleudern wird. Notwendigerweise muß also dabei selektive Absorption bei ν stattfinden. Diesen a priori zu erwartenden Effekt möchten wir als den „photomagnetischen Effekt“ bezeichnen.

Im Jahre 1911 hatte W. Arkadiew ¹⁾ einen neuen Effekt entdeckt, der in den letzten Jahren von ihm selbst und seinen Schülern, dann auch von Gans und Loyarte ²⁾ studiert worden ist und, meiner Meinung nach, eine große Ähnlichkeit mit dem angeblichen photomagnetischen Effekt bietet. Es hat sich nämlich ergeben, daß Fe, Ni, Stahl selektive Absorptionsbanden im Gebiet elektrischer Wellen von 1 cm bis 1 km Länge besitzen und daß während des Absorptionsvorganges nicht der elektrische, sondern der magnetische Zustand des Körpers eine Änderung erfährt.

Die magnetische Polarisation deutete darauf, daß wir es hier mit Schwingungen von Magnetchen zu tun haben. Arkadiew und später Gans versuchten rein mechanisch die Masse der Magnetchen aus diesen angeblichen Eigenfrequenzen zu berechnen und fanden nun, daß entweder Atomkerne, oder Moleküle, oder (bei den längeren Wellen) sogar ganze magnetisierte Kristalle schwingen sollen. Gans glaubte darin sogar eine Stütze seiner Theorie schwerer rotierender „Magnetonen“ zu erblicken. Nun widersprechen aber diese Vorstellungen folgenden experimentell festgestellten Tatsachen. Wir wissen aus dem Richardson-Einstein-de Haas-Effekt und seinen Begleiterscheinungen, daß die Masse der Träger des Magnetismus von der Größe der Elektronenmasse ist. Andererseits haben die röntgenographischen Aufnahmen von Compton ³⁾ es direkt gezeigt, daß selbst bei langsamster Magnetisierung keine Lagenänderungen der einzelnen Kriställchen stattfinden. Es scheint also sinngemäß, den Mechanismus dieses Effektes nicht aus den Trägheitsmomenten unbekannter Resonatoren, sondern aus der Kleinheit der entsprechenden Energiemengen zu ermitteln. Denn fassen wir die Absorption quantenmäßig auf, so können wir die kleinen Energieaufnahmen durch die Richtungsänderungen der

¹⁾ Arkadiew, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1911; Ann. d. Phys. **58**, 105, 1919; W. Kartschagin, Ebenda **67**, 325, 1922; B. Wwedensky und K. Theodortschik, Ebenda **68**, 463, 1922.

²⁾ Gans und Loyarte, Ann. d. Phys. **64**, 209, 1921.

³⁾ Compton and Trousdale, Phys. Rev. **5**, 315, 1915, Compton, Journ. Frankl. Soc. **192**, 2, 1921.

Elektronenbahnen einer festen Feldrichtung gegenüber erklären. Auf Grund unserer Hypothese über die Existenz des „photomagnetischen Effekts“ können wir aus (2) die effektiven Felder berechnen, sobald uns die Wellenlängen der Absorptionsbanden bekannt sind. In der Tabelle 2 sind unter λ die Wellenlängen nach einer Zusammenstellung von Arkadiew angegeben, unter ν die entsprechenden Schwingungszahlen, unter H_e die effektiven Felder.

Tabelle 2. Fe-Draht.

λ in cm . .	5	8×10^3	12×10^3	22×10^3	100×10^3
ν	6×10^9	$3,75 \times 10^7$	$2,5 \times 10^7$	$1,37 \times 10^7$	$0,3 \times 10^7$
H_e in Gauß .	2000	12,5	8,5	4,5	1

Allerdings könnte man sich den Prozeß etwas allgemeiner vorstellen. Man könnte vermuten, daß es sich hier nicht um vollständige Ummagnetisierungs- oder Entmagnetisierungsprozesse in verschiedenen Feldern handelt, sondern in einigen Fällen um verschiedene räumliche Winkeländerungen der Bahnen gegenüber einem und demselben Felde, daß also, wenigstens für einige Linien, H dasselbe bleibt und nur $(j_1 - j_2)$ verschiedene Größen annimmt. Die bisher gewonnenen dürftigen experimentellen Resultate erlauben uns leider noch nicht die entsprechenden Gesetzmäßigkeiten in diesen Spektren aufzustellen. Es ist allerdings interessant, zu bemerken, daß Absorptionsbanden des Fe mit $\nu = 0,3 \times 10^7$, $1,37 \times 10^7$, $2,5 \times 10^7$ und $3,75 \times 10^7$ durch eine einheitliche Formel vom Typus (2) wiedergegeben werden können:

$$\nu = \frac{e}{mc 2\pi} H(j_2 - j_1),$$

wenn man $H = 4$ Gauß und $j_1 = 1,68$ einsetzt und j_2 eine Reihe von ganzen positiven Zahlen $j_2 = 2, 3, 4, 5, 6 \dots$ durchlaufen läßt. Man erhält dann

j_2	2	3	4	5	6
ν berechn. .	$0,36 \times 10^7$	$1,49 \times 10^7$	$2,62 \times 10^7$	$3,75 \times 10^7$	$4,88 \times 10^7$
ν gemess. .	$0,3 \times 10^7$	$1,37 \times 10^7$	$2,50 \times 10^7$	$3,75 \times 10^7$	—

Fragen wir nun weiter, woher die betreffenden Felder stammen, so können wir behaupten, daß beim Experiment keine konstanten äußeren Felder (außer dem Erdfelde, das ungefähr 0,3 Gauß betragen könnte) mitgewirkt haben. Da es sich herausstellte, daß die Intensität der einfallenden Welle keineswegs die Lage der Banden beeinflusst, daß also der magnetische Vektor der Welle hier keine Rolle spielt (dessen Größe von 0,03 bis 10 Gauß schwankte), so könnte man versuchen,

den Ursprung des Feldes im Körper selbst zu finden und als eine selbständige Stoffkonstante zu betrachten. Es kann also entweder zwischenatomaren oder inneratomaren Ursprungs sein. Es wäre nun höchst interessant, die Wirkung starker konstanter Felder und der Temperatur auf die Lage der Maxima zu prüfen.

Unsere Interpretation ist mit den von D. S. Roschdestwensky und von Sommerfeld kürzlich entwickelten Theorien in Zusammenhang zu bringen, welche die feldfreien Multipletts durch verschiedene Orientierungsmöglichkeiten der Bahn des Serienelektrons einem inneratomaren Magnetfelde gegenüber erklären. Nach unserer Annahme wäre also zu erwarten, daß das Licht von der aus den Multiplettsabständen direkt berechenbaren Wellenlänge das Atom aus der einen Konfiguration in die andere überführen kann. So berechnet sich aus den Seriedubletts $2p$ die Wellenlänge des effektiven Lichts und das ihr entsprechende mögliche innere Magnetfeld H_i :

	λ	H_i
Li	$\sim 3 \text{ cm}$	$1,5 \times 10^8 \text{ Gauß}$
Na	$\sim 570 \mu$	$0,85 \times 10^6 \text{ "}$
Cs	$\sim 18 \mu$	$3 \times 10^6 \text{ "}$
Tl	$\sim 1,2 \mu$	$4 \times 10^7 \text{ "}$

Die experimentelle Prüfung dieses Effekts steht noch aus.

Ich möchte hier noch eine Folgerung aus dem Gesagten erwähnen, welche auf experimentellem Wege wohl geprüft werden könnte. Zeigt ein im äußeren Magnetfelde sich befindender Stoff bei einigen seiner Spektrallinien ein normales Zeemandublett, so muß er zugleich eine Absorptionslinie von der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\left(\frac{\varepsilon}{mc}\right)H}$$

besitzen, wo H das von außen angelegte Feld bezeichnet. Bei den größten erreichbaren Feldern ($H = 40\,000 \text{ Gauß}$) würde λ etwa $0,25 \text{ cm}$ betragen. Bei kleineren Feldern fällt λ in das Gebiet der technischen Wellen, wo eine eventuell auftretende selektive Absorption nachgewiesen werden könnte. Allerdings wird man wohl solche Quantensprünge (Umklappen der Bahnen) nur bei paramagnetischen Körpern mit einiger Wahrscheinlichkeit zu erwarten haben.

Die formelle Theorie des Ferromagnetismus von P. Weiss erklärt die Magnetisierung des Fe, Co, Ni als ein Resultat zweier sukzessiver Prozesse: 1. der sogenannten „inneren spontanen Magnetisierung“ im

inneren Magnetfelde und 2. der „äußeren Magnetisierung“ im äußeren Magnetfelde. Die beiden Magnetisierungen sind mit Ausscheidung von Energie, also nach dem Vorhergesagten mit Lichtemission verbunden. P. Weiss faßt den Curie-Punkt auf als denjenigen Punkt, wo die spontane innere Magnetisierung verschwindet. Nun könnte man sich denken, daß diese Magnetisierung dann verschwindet, wenn die bei der Magnetisierung emittierte Energiemenge E_M sofort wieder aus der Wärmeenergie der Atome zurückerstattet werden kann, wenn also

$$E_{T_c} \geq E_M. \quad (3)$$

Mit E_{T_c} bezeichnen wir die mittlere kinetische Energie der Atome bei der Temperatur des Curie-Punktes T_c . Wir können also aus E_{T_c} das E_M berechnen, sobald T_c bekannt ist. In erster Annäherung ist:

$$E_M = \frac{3}{2} k T_c. \quad (4)$$

Hier bedeutet k die Boltzmannsche Konstante. Ist nun der innere Magnetisierungsprozeß mit Lichtemission verbunden, also

$$h \nu_M = E_M = \frac{3}{2} k T_c, \quad (5)$$

so berechnen wir daraus nach (2) die entsprechenden Wellenlängen und das innere Magnetfeld:

$$h(j_1 - j_2) \frac{\varepsilon H_i}{m c 2 \pi} = \frac{3}{2} k T_c. \quad (6)$$

Setzen wir $j_1 - j_2 = 1$, aber entsprechend den experimentellen Ergebnissen des Richardson-Einstein-de Haas-Effekts $\frac{2\varepsilon}{m}$ statt $\frac{\varepsilon}{m}$, so erhalten wir die folgenden Größen für das innere Magnetfeld H_i (von P. Weiss das „molekulare“ Feld H genannt) (vgl. Tabelle 3):

Tabelle 3.

	T_c	ν_M	λ_M	H_i berechnet	H_m n. P. Weiss
Fe	$758^0 + 273^0$	4×10^{13}	$7,5 \mu$	$6,75 \times 10^6$ Gauß	$6,53 \times 10^6$ Gauß
Ni	$376^0 + 273^0$	$2,4 \times 10^{13}$	$12,5 \mu$	$4,25 \times 10^6$ „	$6,3 \times 10^6$ „

Diese Größe H_i liegt auffallenderweise sehr nahe den aus der Sättigungsmagnetisierung von P. Weiss gefundenen Werten, während sie zugleich in die Reihe der aus den Dublettständen ermittelten inneratomaren H_i fällt. P. Weiss setzt das molekulare Feld der „äußeren Magnetisierung“ proportional; in unserer Auffassung muß H_i als eine charakteristische Stoffkonstante betrachtet werden, denn sonst

müßte T_c von der äußeren Magnetisierungsintensität abhängen, was mit den neuesten Forschungen von Honda unverträglich ist. Allerdings muß an dieser Stelle bemerkt werden, daß das H_i im allgemeinen viel zu groß ausfällt, um reell zu sein. N. Bohr erklärt die Serienmultipletts durch eine entsprechend wirkende Asymmetrie des inneratomaren elektrischen Feldes, während P. Weiss ebenfalls das „molekulare“ Feld der Ferromagnetika als eine elektrostatische Kraftwirkung ansieht. Das Umklappen der Bahnen kann die kristallinische Form unverändert lassen. So tritt beim Fe bei 758°C keine Modifikationsänderung auf.

Der hier entwickelte Gedankengang setzt voraus, daß Atomprozesse, die mit kleinsten Energieänderungen, also mit Absorption oder Emission längster technischer Wellen verknüpft sind, nach den Grundpostulaten der Quantentheorie ablaufen müssen.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß im allgemeinen die Valenzelektronen der Metalle im festen Zustand im positiven Sinne die Suszeptibilität vergrößern.

2. Die Chromophoren der organischen Verbindungen wirken ebenso auf die Suszeptibilität der Moleküle.

3. Der asymmetrische Faradayeffekt innerhalb eines Absorptionsstreifens beim Sauerstoff, Lackmus und Anilinblau kann mit dem paramagnetischen Verhalten der entsprechenden Elektronengruppen in Verbindung gebracht werden.

4. Die von W. Arkadiew entdeckte selektive Absorption langer elektrischer Wellen in den ferromagnetischen Stoffen darf nicht als ein rein mechanischer Schwingungsprozeß von Atomkernen, Molekülen oder Kristallen aufgefaßt werden. Nach einer vorläufigen Annahme erfolgt diese selektive Absorption quantenmäßig bei räumlichen Umlagerungen von Elektronenbahnen, die sich in konstanten inner- oder zwischenatomaren Magnetfeldern befinden, also bei Übergängen zwischen stationären Zuständen, die mit einer Änderung der äquatorialen Quantenzahl verknüpft sind.

5. Die von D. Roschdestwensky und Sommerfeld entwickelte Theorie der feldfreien Multipletts läßt bestimmte Absorptionsstreifen im äußersten Ultrarot und im technischen Wellenbereich erwarten, die mit Übergängen verknüpft sind, bei welchen die Elektronenbahnen ihre Orientierung zum inneratomaren Felde ändern. Analoge Linien müßten auch den Zeemanmultipletts entsprechen.

6. Der Curie-Punkt der Ferromagnetika wird aufgefaßt als diejenige Temperatur, bei der die beim „inneren“ Magnetisierungsprozeß ausgeschiedene Energiemenge aus der Wärmeenergie der Atome sofort zurückerstattet werden kann. Die daraus berechneten Größen des inneren Feldes H_i stimmen mit den Resultaten von Weiss gut überein und fallen in die Reihe der inneratomaren Magnetfelder, welche nach 7. aus den Seriendoublets berechnet sind. Das „innere“ Magnetfeld der Ferromagnetika muß aber jedenfalls als eine Stoffkonstante betrachtet werden.

Es sei mir zuletzt erlaubt, meinem Lehrer Prof. Dr. A. F. Joffe den herzlichsten Dank für das rege Interesse an dieser Arbeit, sein liebenswürdiges Entgegenkommen und zahlreiche wertvolle Ratschläge auszusprechen.

Den Herren Mitgliedern des Instituts: J. I. Frenkel, Prof. V. R. Bursian, Prof. G. A. Krutkow, P. L. Kapitza und P. I. Lukirski bin ich ebenfalls meinen innigsten Dank schuldig.

Petrograd, Phys.-Techn. Röntgeninstitut, April 1923.

Die spektrophotometrische Methode zur Untersuchung von Farbstoffen im Gewebe im durchgehenden Lichte¹⁾.

Von N. Uspenski und G. Woronkoff in Moskau.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 26. Juni 1923.)

Die Frage nach der Prüfung des Farbstoffes in Geweben hat eine große Bedeutung, sowohl für die praktische Seite der Färbungsindustrie als auch für die Lösung einer ganzen Reihe von Fragen aus der Färbungslehre. Jedoch schafft die Kompliziertheit des Untersuchungsgegenstandes, der technisch gefärbten Faser, erhebliche Schwierigkeiten für eine genaue Bearbeitung der diesbezüglichen Fragen. Daher bilden die Feststellung eines bestimmten Verfahrens und die Ausarbeitung der Untersuchungsbedingungen selbst das Grundproblem der wissenschaftlichen Forschung auf diesem Gebiet.

Versuche, das Spektroskop zur Prüfung des Farbstoffes in den Geweben zu benutzen, sind in der Wissenschaft mehrfach gemacht worden. Unter den entsprechenden Arbeiten sollen vor allem die Untersuchungen von Formánek²⁾, N. Umow³⁾, Poray-Koschütz und Auschkap⁴⁾ Erwähnung finden.

Das Formáneksche Verfahren besteht hauptsächlich in folgendem: der Farbstoff wird vom Gewebe mit einem geeigneten Lösungsmittel gewegewaschen und die gewonnene Lösung am Absorptionsspektrum untersucht. Formánek hat eine große Anzahl von Farbstoffen qualitativ beobachtet und die dabei erhaltenen Spektren ihrem äußeren Ansehen nach in zwölf Gruppen geteilt. Formáneks Arbeit ist gewiß eine grundlegende, doch besteht ihre schwache Seite darin, daß bei weitem nicht jeder Farbstoff von der Faser ohne Änderung seines Bestands getrennt werden kann.

Von der Tatsache ausgehend, daß ein Strahl weißen Lichtes bei der Spiegelung von einer selektiv absorbierenden Fläche nicht in gleichem Maße auf allen Gebieten des Spektrums polarisiert wird, und daß der Grad der Polarisation in einem bestimmten Gebiet des Spektrums mit der Absorption der entsprechenden Wellenlänge in Verbindung

¹⁾ Die vorliegende Arbeit wurde von G. Woronkoff unter Leitung von N. Uspenski im Physikalischen Laboratorium des Karl Marx-Instituts zu Moskau ausgeführt und im Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1918, Heft 7/9 erstmalig veröffentlicht.

²⁾ J. Formánek, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 1908—1913.

³⁾ N. Umow, Phys. ZS. **13**, 962—971, 1912.

⁴⁾ Poray-Koschütz und Auschkap, ZS. für Farben-Industrie 1911, S. 293, 321 und 342.

steht, hat N. Umow eine besondere Polarisationsvorrichtung konstruiert, welche die Möglichkeit gibt, im gesamten Spektrum die Polarisation des vom Untersuchungsobjekte gespiegelten Strahles qualitativ zu beobachten. Wenn man auf diese Weise die qualitativ verschiedenen Grade der Polarisation in den einzelnen Gebieten des Spektrums beobachtet, so erlangt man die Möglichkeit, indirekt das Absorptionsbild für den zu untersuchenden Gegenstand zu finden.

Das seinem Gedanken nach äußerst geistreiche Verfahren von N. Umow ist von seinem Erfinder nicht genügend ausgearbeitet worden, um praktische Anwendung zu finden.

A. Poray-Koschütz und J. Auschkap haben sich bei ihrer Arbeit des Spektrophotometers von Vierordt mit doppeltem Spalte bedient. Mit Hilfe einer besonderen Vorrichtung wurde durch den einen Spalt des Spektrophotometers ein vom gefärbten Gewebe reflektierter Strahl durchgelassen, während durch den anderen ein Strahl von einem ähnlichen, aber nicht gefärbten Gewebe einfiel. Indem an bestimmten Orten des Spektrums die Intensität des durch beide Spalte eintretenden Lichtes von den Verfassern gemessen wurde, erhielten sie Absorptionskurven für den Farbstoff des Gewebes.

Poray-Koschütz und Auschkap haben ihr Verfahren nur in einer vorläufigen Mitteilung beschrieben. Die Methode ist äußerst einfach und darum leicht anwendbar. Ihr Nachteil besteht aber darin, daß die Reflexion des Lichtes unmittelbar vom Stoffmuster einen sehr unregelmäßigen Charakter hat, und daß die Beschaffenheit der reflektierenden Fläche des Gewebes eine erhebliche Unbestimmtheit in den Untersuchungsbedingungen schafft.

Es ist also keines der bekannten Verfahren zur Untersuchung von Farbstoffen an Geweben vollkommen, und jedes von ihnen hat nur ein beschränktes Anwendungsgebiet. Daher schien es uns zweckmäßig zu sein, die physikalische Seite der Untersuchungsmethoden auf diesen Gebieten weiter zu verfolgen.

Die Hauptaufgabe unserer Arbeit war, bei der Prüfung des Farbstoffes an Geweben im durchgehenden Lichte die Anwendbarkeit des Polarisationspektrophotometers von König-Martens zu erforschen.

Bei der Ausführung unserer Arbeit haben vor allem drei Momente unsere Aufmerksamkeit beansprucht: Erstens war der Untersuchungsgegenstand, aus einem Stück gefärbten Gewebes bestehend, überhaupt wenig durchsichtig. Die nötige Durchsichtigkeit wurde von uns dadurch hervorgebracht, daß der zu untersuchende Stoff in ein Medium eingebettet wurde, dessen Brechungsexponent demjenigen der betreffenden Faser nahekam.

Zweitens ergab der Strahl nach dem Durchgang durch das auf diese Weise aufgehellte Präparat im allgemeinen keine gleichmäßige Beleuchtung des Feldes im Spektrophotometer, was die genaue Einstellung verhinderte. Die Gleichmäßigkeit der Feldbeleuchtung im Spektrophotometer wurde erst durch eine schnelle Rotation des zu untersuchenden Präparates mittelst einer entsprechenden Vorrichtung erzielt.

Drittens mußten wir uns bei der Inangriffnahme der Arbeit die Frage vorlegen, ob die Faser, welche, wie bekannt, eine Doppelbrechung zeigt, keine Komplikationen in das Arbeiten mit dem König-Martensschen Spektrophotometer, das doch eine Polarisationsvorrichtung ist, hineinbringen würde. Die besonderen Experimente, welche teilweise mit der Umowschen Vorrichtung vorgenommen wurden, haben jedoch erwiesen, daß in den Grenzen der Beobachtungsgenauigkeit die von uns erwarteten Komplikationen nicht eintraten.

Unter Beachtung aller angegebenen Vorsichtsmaßregeln erschien es möglich, die vorgegebenen Muster gefärbter Gewebe im durchgehenden Lichte zu untersuchen und Absorptionskurven für sie zu berechnen.

Eine genaue Darstellung unserer Methode und der gewonnenen Resultate wird an anderer Stelle erscheinen; hier sollen nur die schematische Beschreibung der Methode, sowie eine kurze Übersicht der erzielten Ergebnisse gegeben werden.

Die Methode. Aus einer gewissen abgewogenen Menge der fein zerkleinerten gefärbten Faser, die zwischen zwei Deckgläsern von bestimmter Fläche gleichmäßig verteilt ist, wird ein Präparat hergestellt. Dabei werden die beiden Deckgläser mittelst einer Zwischenlage genau parallel gestellt. Um eine möglichst große Durchsichtigkeit zu erreichen, wird das Präparat mit Kanadabalsam ausgefüllt.

Das trockene Präparat wird senkrecht zum Lichtstrahl zwischen dem Beleuchtungsapparat und dem Kollimatorschlitz des König-Martensschen Spektrophotometers in möglichst geringer Entfernung von dem Schlitz aufgebaut. Während der Beobachtung wird das Präparat mittelst einer besonderen Vorrichtung in schnelle Rotation um eine den Lichtstrahlen parallele Achse gedreht.

Die spektrophotometrischen Messungen werden in gewöhnlicher Weise ausgeführt.

Bestimmte und vergleichbare Bedingungen für die Beobachtung werden dadurch geschaffen, daß man stets das gleiche Medium für das Durchleuchten des Präparates und die gleiche Gewichtsmenge der zu untersuchenden Faser anwendet.

Tabelle 1.

Farbstoffe	Lösungsmittel			Baum- wolle $n = 1,86$	Wolle $n = 1,56$	Seide $n = 1,56$
	Wasser $n = 1,34$		Äthyl- alkohol $n = 1,36$			
	Formánek	Die Verfass.	Formánek	Die Verfasser		
1. Fuchsin-Diamant kl. krist. (C) ¹⁾	—	540,0	—	{ 540,0(?) 555,0 ²⁾ }	—	556,3
„ „ (By)	546,5	—	554,6	550,0	—	—
„ f. Bakterien (Gr)	—	540,0	548,7	—	—	557,5
Methylviolett Bl (C)	—	580,0	—	—	595,0	592,5
„ B (By)	585,7	—	585,0	587,5	—	—
„ B (Gr)	—	—	—	—	—	596,8
Kristallviolett ch.r. (M)	—	588,5	—	—	—	600,0
Brillantgrün extr. konz. (Gr)	623,0	624,0	627,5	635,0	—	640,0
Fuchsin S (C)	—	546,8	—	—	—	563,9
Formylviolett 84B (C)	{ 543,0 599,7 }	543,8	{ 595,5 549,5 }	—	—	599,8
Säuregrün extr. konz. (C)	633,5	633,8	633,5	—	—	651,7
Cyanol FF (C)	613,2	—	610,2	—	—	622,0
Erytrosin D (C)	{ 526,7 490,5 }	—	{ 534,0 495,0 }	—	—	542,0
2. Rhodamin B (Gr) . .	—	551,5	—	556,3	—	558,9
„ B (C)	—	553,0	—	—	558,8	560,0
„ extra B (By) . .	556,5	—	574,3	566,3	—	—
Safranin S Nr. 150 (C)	—	—	—	—	—	535,8
3. Methylengrün B (By)	660	—	655,2	665,0	—	—
Neumethylenblau N (C)	{ 588,0 636,4 }	—	631,1	610,0	—	—
Naphtindon BB (C) .	542,5	—	{ 602,5 560,3 }	600	—	—
Indazin M (C)	{ 593,5 555,0 }	—	584,5	{ 608,5 ³⁾ 598,5 610,0 ³⁾ }	—	—
4. Immedialreinblau in Pulver konz. (C)	{ 625,8 582,0 }	—	582,3	600,0	—	—
5. Kongorot (By)	497,0	—	—	500,0	—	—
Diaminrosa BD (C) .	—	—	—	{ 530,0 530,0 ²⁾ }	—	530
Benzopurpurin 4B (By)	—	—	—	505,0	—	—
Diaminrot 4B (C) . .	—	—	—	{ 512,5 512,5 ²⁾ }	—	550,0
Diaminechtrot F (C) .	498,0	—	—	—	—	520,0
Brillantrocein M (C) .	—	—	—	—	—	532,5
Ponceaux R (M) . . .	499,5	502,5	—	—	—	545,0
Bismarckbraun (By) .	—	—	—	460,0	—	515,0

¹⁾ (By), (C), (M), (Gr) sind die Abkürzungen der Namen der Farbstoffwerke:

(By) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld.

(C) Leopold Casella & Co. in Frankfurt a. M.

(M) Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.

(Gr) Dr. G. Grüber & Co. in Leipzig.

²⁾ Merzerisiert. — ³⁾ Tanniert.

Ergebnisse. Mit Hilfe der eben schematisch beschriebenen Methode wurden die Absorptionskurven einer großen Zahl von Farbstoffen auf Fasern untersucht. Die wichtigsten der von den Verfassern gefundenen Absorptionsmaxima sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Die allgemeine Gestalt der erhaltenen Absorptionskurven ist aus der Fig. 1 ersichtlich, die vier Absorptionskurven von Kristallviolett chemisch rein (M) darstellt.

Die Kurve 1 charakterisiert die Absorption in wässriger Lösung bei der Konzentration 0,01:1000.

Die Kurven 2, 3 und 4 sind die Absorptionskurven von gefärbter Seide; Gewichtsmenge der Seide 8 mg. Die Präparatsoberfläche beträgt 123 mm². Als Präparatsmedium dient bei den Kurven 3 und 4 Kanadabalsam und bei der Kurve 2 die Luft.

Die Farbstoffkonzentration ist bei den Kurven 2 und 3 0,234 Proz. und bei der Kurve 4 1,353 Proz.

Als Abszissen sind die Wellenlängen in m μ und als Ordinaten die Größen ϵ eingetragen.

Die Größe ϵ charakterisiert die absorbierte Lichtmenge und ist

in gewöhnlicher Weise aus Ablesungen am Spektrophotometer auszurechnen.

Mittels der hier beschriebenen Methode waren auch die Versuche angestellt, die sich auf folgende Fragen beziehen:

1. Die Bestimmung des Verhältnisses zwischen der Absorption des Lichtes und der Konzentration des Farbstoffes an Fasern.
2. Der Zusammenhang zwischen der Lage des Absorptionsmaximums und dem Brechungsexponenten des Lösungsmittels (Kundtsche Regel).
3. Das Ausbleichen des Farbstoffes an Fasern.
4. Der Einfluß der Durchbeizung und der Merzerisierung auf die Absorptionsspektren.
5. Die Additivität der Absorptionsspektren.

Bei der Ausführung unserer Arbeit sind uns die Herren A. Zinger, P. Petroff, J. Samoiloff, G. Wulf und E. Uspenski mit ihrem Rat und durch die Hergabe notwendiger Apparate freundlichst behilflich gewesen. Ihnen allen sagen wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank.

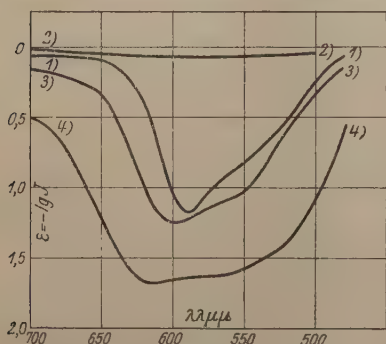


Fig. 1.

Die Vorgänge in einer Elektronenröhre unter Einwirkung eines Magnetfeldes.

Von **Werner Braunk** in Stuttgart.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Juni 1923.)

I. Einleitung.

Fast alle heute gebräuchlichen Typen von Elektronenröhren arbeiten bekanntlich nach dem Prinzip, daß ein zwischen Glühdraht und Anode im äußersten Vakuum übergehender Elektronenstrom durch ein zusätzliches elektrisches Feld, das von einer dritten Elektrode, dem „Gitter“ ausgeht, in seiner Stärke verändert oder „gesteuert“ wird. Es liegt nun der Gedanke nahe, an Stelle der Beeinflussung des Elektronenstromes durch ein zusätzliches elektrisches Feld eine Beeinflussung durch ein Magnetfeld zu wählen, durch die sich ähnliche „Steuereffekte“ erzielen lassen. In Amerika hat A. W. Hull¹⁾ eine derartige Röhre konstruiert, das Magnetron, dessen Prinzip hier kurz angeführt sei.

Die Röhre enthält zwei Elektronen: die zylinderförmige Anode, und in deren Achse den Glühdraht. Ein homogenes achsenparalleles Magnetfeld wird mit Hilfe eines um die Röhre gewickelten Solenoides erzeugt. Die radial vom Glühdraht ausgehenden Elektronen werden durch das Magnetfeld abgelenkt, und gelangen bei genügend starkem Magnetfeld und vollkommener Symmetrie der Anordnung alle wieder zum Glühdraht zurück. Je schwächer das Magnetfeld ist, desto weiter entfernen sich die Elektronen auf ihren gekrümmten Bahnen vom Glühdraht, und bei einem bestimmten Grenzfeld gelangen alle Elektronen auf die Anode, während sie bei einem sehr wenig stärkeren Magnetfeld noch alle unmittelbar vor der Anode umkehrten. Die Theorie der Elektronenbahnen, die für diesen Fall reiner Zylindersymmetrie von A. W. Hull²⁾, und schon früher von H. Greinacher³⁾ durchgeführt wurde, zeigt, daß das magnetische Grenzfeld nur abhängig ist von der Potentialdifferenz Glühdraht–Anode, und unabhängig vom Potentialverlauf im Zwischenraum, und damit von der Raumladung.

Der Anodenstrom springt also bei konstanter Anodenspannung mit dem Durchschreiten des magnetischen Grenzfeldes von Null auf seinen Maximalwert, d. h. die „Magnetcharakteristik“ der Röhre ist an diesem Punkt theoretisch unendlich steil und wird praktisch nur durch

¹⁾ A. W. Hull, Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. **40**, 715, 1921, Nr. 9.

²⁾ A. W. Hull, Phys. Rev. **17**, 539, 1921.

³⁾ H. Greinacher, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 856, 1912.

Abweichungen von der Zylindersymmetrie und durch den Spannungsabfall im Glühdraht verflacht. Ein entsprechender Sprung würde natürlich auch bei konstantem Magnetfeld und Durchschreiten einer gewissen Grenzanodenspannung auftreten.

Neben diesem Vorteil der steilen Charakteristik hat das Magnetron den großen Nachteil, daß sein Steuermechanismus — das Magnetfeld — infolge des Ohmschen Widerstandes der Magnetisierungswindungen Energie verbraucht, während doch gerade die gewöhnliche Elektronenröhre ihre vielseitige Verwendbarkeit größtenteils dem verschwindend kleinen Energieverbrauch ihres Steuervorganges — Gitteraufladung — verdankt.

Man könnte nun versuchen, einen verlustlosen Steuermechanismus mit einer sprunghaft steilen Charakteristik dadurch zu kombinieren, daß man auf eine Röhre mit Gitter ein konstantes Magnetfeld von passender Stärke einwirken läßt, derart, daß für eine bestimmte Gitterspannung alle Elektronen durch Umbiegen im Magnetfeld kurz vor dem Gitter umkehren, für eine nur sehr wenig höhere Gitterspannung aber das Gitter passieren und zur Anode gelangen würden. Zur Entscheidung dieser Möglichkeit habe ich die Einwirkung eines homogenen Magnetfeldes auf die Vorgänge in einer gewöhnlichen Dreielektrodenröhre sowohl durch Messungen als auch vom theoretischen Gesichtspunkt aus untersucht. Ich möchte diese Untersuchungen in zwei gesonderte Abschnitte teilen: Erstens die Theorie der Elektronenbewegung unter gleichzeitiger Einwirkung eines homogenen Magnetfeldes und eines beliebigen elektrischen Feldes, und deren Anwendung auf das spezielle Feld einer Elektronenröhre. Und zweitens die Messungen und ihre Ergebnisse, deren Deutung aus der Theorie, und die Diskussion einer praktischen Verwertbarkeit.

II. Die Theorie.

1. Die allgemeine Theorie der Elektronenbewegung unter der gleichzeitigen Einwirkung eines beliebigen elektrischen Feldes und eines homogenen Magnetfeldes. Die Elektronenbewegung unter dem gleichzeitigen Einfluß elektrischer und magnetischer Felder ist schon für eine Reihe von Spezialfällen behandelt worden. So hat J. J. Thomson¹⁾ den Fall eines homogenen magnetischen und homogenen elektrischen, H. Greinacher²⁾ den Fall eines homogenen magnetischen und zylindersymmetrischen elektrischen Feldes

¹⁾ J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang durch Gase.

²⁾ H. Greinacher, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 856, 1912 u. ZS. f. Phys. **11**, 239, 1922.

berechnet. Die Theorie eines homogenen magnetischen und rotations-symmetrischen elektrischen Feldes, aber für den Grenzfall eines sehr schwachen Magnetfeldes, hat bekanntlich J. Larmor¹⁾ auf den normalen Zeemaneffekt angewandt.

Hier soll nun der Fall eines homogenen Magnetfeldes und eines beliebigen elektrischen Feldes behandelt werden, aber nicht nur für sehr schwache Magnetfelder, sondern für solche beliebiger Stärke, und zwar unter Vernachlässigung der räumlichen Ausdehnung, Masseveränderlichkeit, Strahlung und Felddeformation der Elektronen.

Es ist dabei von Vorteil, auf die Resultate Larmors zurückzugreifen. Diese kann man kurz so aussprechen: Die Elektronenbahnen in einem rotationssymmetrischen elektrischen Feld und einem zur Symmetrieachse parallelen homogenen magnetischen Feld findet man, indem man die Elektronenbewegung ohne Magnetfeld bestimmt, und zu dieser Bewegung noch die „Larmorpräzession“, eine Rotation um die Symmetrieachse mit der konstanten Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = \frac{1}{2} \frac{e}{m} \frac{H}{c} \quad (1)$$

addiert. Für Elektronen (unter e ist immer der positive Absolutwert der Elementarladung verstanden) bildet der Drehsinn von ω mit der Richtung von H eine Rechtsschraube.

Die Bahnen mit Magnetfeld sind also identisch mit den auf ein mit $-\omega$ rotierendes Koordinatensystem bezogenen Bahnen ohne Magnetfeld.

Es liegt nun nahe, auch für den allgemeinen Fall beliebiger elektrischer Felder und endlicher magnetischer Feldstärke dieselbe Koordinatentransformation vorzunehmen, d. h. die Frage zunächst so zu formulieren: Wie müssen Elektronenbahnen beschaffen sein, damit sie durch Addition der Larmorpräzession die wirklichen Bahnen im elektrischen und magnetischen Feld ergeben?

Wir wählen im Raume feste Zylinderkoordinaten r, φ, z , die z -Achse in Richtung der magnetischen Feldstärke H . Dann sind die Differentialgleichungen der Elektronenbewegung, wenn Φ das Potential des elektrischen Feldes ist:

$$\left. \begin{aligned} e \frac{\partial \Phi}{\partial r} - \frac{eH}{c} r \dot{\varphi} - m \ddot{r} + m r \dot{\varphi}^2 &= 0, \\ e \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} + \frac{eH}{c} \dot{r} - m r \ddot{\varphi} - 2 m \dot{r} \dot{\varphi} &= 0, \\ e \frac{\partial \Phi}{\partial z} - m \ddot{z} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

¹⁾ J. Larmor, Phil. Mag. (5) 44, 503, 1897.

Wir beziehen diese Gleichungen nun auf ein Koordinatensystem $r, \bar{\varphi}, z$, das gegen r, φ, z mit der Winkelgeschwindigkeit ω rotiert. Es ist dann:

$$\dot{\varphi} = \dot{\bar{\varphi}} + \omega = \dot{\bar{\varphi}} + \frac{1}{2} \frac{e}{m} \frac{H}{c} \quad (3)$$

Dies in (2) eingesetzt liefert:

$$\left. \begin{aligned} e \frac{\partial \Phi}{\partial r} - \frac{1}{4} \frac{e^2}{m} \frac{H^2}{c^2} r - m \ddot{r} + m r \dot{\bar{\varphi}}^2 &= 0, \\ e \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\varphi}} - m r \ddot{\bar{\varphi}} - 2 m \dot{r} \dot{\bar{\varphi}} &= 0, \\ e \frac{\partial \Phi}{\partial z} - m \ddot{z} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Beachtet man noch, daß

$$\frac{1}{4} \frac{e}{m} \frac{H^2}{c^2} r = \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \frac{1}{8} \frac{e}{m} \frac{H^2}{c^2} r^2 \right\}$$

ist, und setzt:

$$\bar{\Phi} = \Phi - \frac{1}{8} \frac{e}{m} \frac{H^2}{c^2} r^2, \quad (5)$$

so gehen die Gleichungen (4) über in:

$$\left. \begin{aligned} e \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial r} - m \ddot{r} + m r \dot{\bar{\varphi}}^2 &= 0, \\ e \frac{1}{r} \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial \bar{\varphi}} - m r \ddot{\bar{\varphi}} - 2 m \dot{r} \dot{\bar{\varphi}} &= 0, \\ e \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial z} - m \ddot{z} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Dies sind aber die Bewegungsgleichungen eines Elektrons im System $r, \bar{\varphi}, z$ unter Einwirkung eines reinen elektrischen Feldes vom Potential $\bar{\Phi}$. Es ist nur noch zu untersuchen, wie das Potential $\bar{\Phi}$ mit dem wirklichen Potential Φ zusammenhängt. Dieser Zusammenhang ist einerseits durch (5) gegeben, andererseits ist zu beachten, daß Φ , und damit auch $\bar{\Phi}$, fest ist in bezug auf das Koordinatensystem r, φ, z , also in bezug auf das Koordinatensystem $r, \bar{\varphi}, z$ mit der Winkelgeschwindigkeit $-\omega$ rotiert.

Damit kann man das Ergebnis der Gleichungen (6) mit Berücksichtigung von (3) und (5) folgendermaßen in Worte fassen:

Die Elektronenbahnen in einem beliebigen elektrischen Feld und einem homogenen Magnetfeld findet man, indem man dem gegebenen Potential das Potential $-\frac{1}{8} \frac{e}{m} \frac{H^2}{c^2} r^2$ überlagert (r ist der Abstand von einer beliebig gewählten, zu H parallelen Achse, um die nachher auch

die Rotationen vorzunehmen sind), das so konstruierte Potential mit der negativen Larmorpräzession rotieren läßt, in diesem elektrischen Feld die Elektronenbewegung ohne Magnetfeld bestimmt, und endlich dazu noch die Larmorpräzession addiert.

Oder noch einfacher:

Die Bahnen mit Magnetfeld sind die von einem mit $-\omega$ rotierenden Koordinatensystem aus betrachteten Bahnen ohne Magnetfeld, wobei das gegebene elektrische Potential um $\frac{1}{8} \frac{e}{m} \frac{H^2}{c^2} r^2$ zu erniedrigen ist.

Damit ist die Bewegung im kombinierten elektrischen und magnetischen Feld vollständig zurückgeführt auf die Bewegung in einem rein elektrischen, wenn auch rotierenden Feld. Diese Zurückführung hat in erster Linie den Vorteil der Anschaulichkeit, wie sich bei der Anwendung auf die Elektronenröhre zeigen wird.

2. Der Spezialfall der Zylindersymmetrie. Ist das elektrische Feld rotationssymmetrisch zu einer dem Magnetfeld parallelen Achse, so vereinfacht sich die allgemeine Theorie ganz beträchtlich. Es ist nämlich für ein rotationssymmetrisches Feld bedeutungslos, ob es um seine Symmetrieachse rotiert oder nicht, und so kann man die unter 1. eingeführte Rotation des Potentials weglassen.

Man erhält die Elektronenbahnen einfach als Bahnen ohne Magnetfeld in einem korrigierten elektrischen Feld (Potential $\Phi - \frac{1}{8} \frac{e}{m} \frac{H^2}{c^2} r^2$) unter

Hinzufügung der Larmorpräzession. Man sieht, daß man zur reinen Larmorpräzession gelangt, wenn man für schwache Magnetfelder auch noch das in H quadratische Korrektionspotential vernachlässigt.

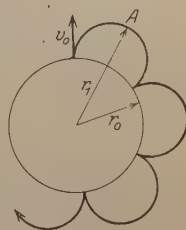


Fig. 1.

Eine weitere Vereinfachung bringt der Übergang von der Rotations- zur Zylindersymmetrie, $\frac{\partial \Phi}{\partial z} = 0$. Man hat nun nur noch eine „ebene“ Bewegung in einem gegebenen Kraftfeld. Für diese liefert der Flächensatz (alles im System $r, \bar{\varphi}$):

$$r^2 \dot{\bar{\varphi}} = r_0^2 \dot{\bar{\varphi}}_0 \quad (7)$$

und der Energiesatz:

$$\frac{m}{2} (\bar{v}^2 - \bar{v}_0^2) = e (\Phi - \Phi_0) - \frac{1}{8} \frac{e^2}{m} \frac{H^2}{c^2} (r^2 - r_0^2). \quad (8)$$

Gehen Elektronen von einer zylinderförmigen Elektrode (Fig. 1) mit der radialen Anfangsgeschwindigkeit v_0 aus, so ist:

$$\dot{\varphi}_0 = 0.$$

Nach (3)

$$\dot{\varphi}_0 = -\omega.$$

Nach (7)

$$\dot{\varphi} = -\omega \frac{r_0^2}{r^2}.$$

Ferner:

$$\bar{v}^2 = \dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2 = \dot{r}^2 + \omega^2 \frac{r_0^4}{r^2},$$

$$\bar{v}_0^2 = \dot{r}_0^2 + r_0^2 \dot{\varphi}_0^2 = v_0^2 + \omega^2 r_0^2.$$

Alles in (8) eingesetzt:

$$\frac{m}{2} \left(\dot{r}^2 - v_0^2 - \omega^2 \frac{r_0^2}{r^2} (r^2 - r_0^2) \right) = e (\Phi - \Phi_0) - \frac{1}{8} \frac{e^2}{m} \frac{H^2}{c^2} (r^2 - r_0^2).$$

Im äußersten Punkte A ($r = r_1$, $\Phi = \Phi_1$) der epizykloidenähnlichen Elektronenbahn ist $\dot{r} = 0$ oder (mit dem Wert von ω):

$$\frac{m}{2} \left(-v_0^2 - \frac{r_0^2}{4r_1^2} \frac{e^2}{m^2} \frac{H^2}{c^2} (r_1^2 - r_0^2) \right) = e (\Phi_1 - \Phi_0) - \frac{1}{8} \frac{e^2}{m} \frac{H^2}{c^2} (r_1^2 - r_0^2).$$

Oder:

$$\Phi_1 - \Phi_0 = \frac{1}{8} \frac{e}{m} \frac{H^2}{c^2} \frac{(r_1^2 - r_0^2)^2}{r_1^2} - \frac{m}{2e} v_0^2. \quad (9)$$

Ist die zylinderförmige Elektrode ein Glühdraht, und vernachlässigt man v_0 und r_0 (was im folgenden immer geschehen soll), so erhält man:

$$\Phi_1 - \Phi_0 = \frac{1}{8} \frac{e}{m} \frac{H^2}{c^2} r_1^2. \quad (10)$$

Die Ausdrücke (9) und (10) sind dieselben, die Greinacher¹⁾ durch direkte Behandlung des zylindersymmetrischen Problems ableitet, und auf die er eine Methode zur Bestimmung von $\frac{e}{m}$ gründet.

Φ_1 in den Gleichungen (9) und (10) ist das Potential, das eine zweite Zylinderelektrode vom Radius r_1 mindestens haben muß, damit Elektronen von der inneren Elektrode auf sie gelangen können.

Die Gleichung (8) kann für zwei Spezialfälle des Potentials geschlossen integriert werden, nämlich für

$$\Phi = Cr^2$$

und

$$\Phi = \frac{C}{r^2}.$$

¹⁾ H. Greinacher, Verh. d. D. Phys. Ges. 14, 856, 1912.

Im ersten Fall werden die Bahnkurven der Elektronen Epizykloiden (wenigstens für beliebiges negatives und kleines positives C ; für großes positives C gehen die Elektronen ins Unendliche), im zweiten Fall Kurven, die durch eine reine Maßstabsdehnung der φ -Koordinate aus Epizykloiden hervorgehen.

Die Lösungen ermöglichen eine sehr anschauliche Diskussion der Abhängigkeit der Elektronenbahnen von der Stärke des Magnetfeldes und den Anfangsbedingungen, haben aber insofern geringeres Interesse, als die beiden Potentialfelder nicht der Gleichung $\Delta\Phi = 0$ genügen, sondern zu ihrer Realisierung eine bestimmte Raumladungsverteilung erfordern, während für das raumladungsfreie, zylindersymmetrische Potential $\Phi = C \ln r$ eine geschlossene Integration nicht durchführbar ist.

3. Anwendung auf die Elektronenröhre. Es sollen zwei Typen von Röhren behandelt werden. Bei beiden sind Anode und Gitterfläche koaxiale Kreiszylinder mit dem Glühdraht als Achse. Im ersten Fall soll aber das Gitter aus äquidistanten Parallelkreisen, im zweiten Fall aus äquidistanten Mantellinien des Gitterzylinders bestehen. Beide Arten von Gitteranordnung werden technisch verwendet, die erste häufig in der sehr wenig abweichenden Form des Schraubenliniengitters. Für die Theorie soll die axiale Ausdehnung der Zylinder immer als unendlich vorausgesetzt werden.

Dann ist für den ersten Typ das Feld rotationssymmetrisch, aber in der Achsenrichtung veränderlich:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} = 0; \quad \frac{\partial \Phi}{\partial z} \neq 0.$$

Für den zweiten Typ ist umgekehrt:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} \neq 0; \quad \frac{\partial \Phi}{\partial z} = 0,$$

also, was für das Magnetfeld nachher besonders wesentlich ist, keine Rotationssymmetrie vorhanden.

Das Magnetfeld, dessen Kraftlinien immer parallel zum Glühdraht sein sollen, verändert nun die Vorgänge in der Röhre in drei Richtungen:

I. Die Elektronenbahnen werden durch das Magnetfeld mehr oder weniger gekrümmt und dadurch der Beitrag jedes Elektrons zur Raumladung vermehrt. Es entsteht also eine Vergrößerung der Raumladung pro emittiertes Elektron. Befindet man sich im ansteigenden „Raumladungsteil“ der Röhrencharakteristik, in dem die Elektronenemission durch die Raumladungsverteilung bestimmt ist, so muß die durch das

Magnetfeld verursachte Vergrößerung der Raumladung eine Verminderung der pro Sekunde emittierten Elektronen zur Folge haben. Im konstanten „Sättigungsteil“ der Charakteristik dagegen, in dem die Emission nur von der Temperatur des Glühfadens abhängt, ist die Vergrößerung der Raumladung ohne Einfluß.

II. Von der Gesamtzahl der vom Glühdraht emittierten Elektronen kann ein Teil (oder alle) durch das Magnetfeld vollständig zum Glühdraht zurückgebogen werden. Um diesen Anteil wird der Emissionsstrom, die Summe der zum Gitter und zur Anode gelangenden Elektronen, vermindert.

III. Die Verteilung des Emissionsstromes auf Gitter und Anode wird ebenfalls durch das Magnetfeld verändert, auch noch in solchen Fällen, in denen die Größe des Emissionsstromes selbst vom Magnetfeld unabhängig geworden ist.

Die wesentlichste Wirkung des Magnetfeldes ist der Einfluß II. Dieser soll daher zunächst allein behandelt, d. h. folgende Frage gestellt werden:

Wie groß ist bei gegebener Zahl der pro Sekunde emittierten Elektronen, oder (unter vorläufiger Vernachlässigung des Einflusses I) bei gegebenem Emissionsstrom ohne Magnetfeld der Emissionsstrom in einem gegebenen Magnetfeld in Abhängigkeit von Gitterspannung und Anodenspannung?

Zur Beantwortung dieser Frage muß zuerst das elektrische Feld einer Gitterröhre einer näheren Betrachtung unterzogen werden, unter Beschränkung auf die beiden genannten Röhrentypen, und auch hier wieder zunächst unter Vernachlässigung der Raumladung.

Denkt man sich den Gitterzylinder als geschlossene Metallfläche mit dem Effektiv- oder Steuerpotential

$$E_{st} = (1 - D) E_g + D E_a^1), \quad (11)$$

so ist die radiale Potentialverteilung durch Fig. 2 dargestellt. Dabei sind (in allen Figuren) positive Potentiale nach unten gezeichnet, damit die Elektronenbewegung anschaulicherweise in Richtung des „Gefälles“ erfolgt. Da die Potentialverteilung logarithmisch ist, so drängt sich der Potentialabfall vom Glühdraht zum Gitter (Steuerpotential) um so

¹⁾ E_g Gitterspannung; E_a Anodenspannung; D Durchgriff. Als Nullpunkt des Potentials ist immer der Glühdraht, genauer, das negative Ende des Glühdrahtes gewählt. Gewöhnlich wird definiert:

$$E_{st} = E_g + D E_a.$$

Die Definition der Gleichung (11) ist hier gewählt, um die theoretische Forderung zu befriedigen, daß die Koeffizientensumme der linearen Potentialkombination gleich 1 sein muß.

mehr in unmittelbarer Nähe des Glühdrahtes zusammen, je dünner dieser ist.

Geht man von der fingierten Gitterfläche mit konstantem Potential E_{st} zu den wirklichen Verhältnissen über, so sieht man leicht ein, daß die radiale Potentialverteilung für jeden Radius eine andere ist, aber immer zwischen zwei extremen Verteilungen liegen muß, nämlich zwischen derjenigen entlang einem Radius, der gerade durch einen Gitterdraht geht, und derjenigen entlang einem Radius, der in der Mitte zwischen zwei Gitterdrähten durchgeht. Die beiden extremen Potentialverteilungen zeigt qualitativ Fig. 3.

Von Interesse ist besonders das Potential E_M , das im Gitterzylinder in der Mitte zwischen zwei Gitterdrähten vorhanden ist. Dieses Mittenpotential ist natürlich eine lineare Kombination von E_g und E_a , und kann geschrieben werden:

$$E_M = (1 - \delta) E_g + \delta E_a, \quad (12)$$

wobei, wie leicht einzusehen ist, $\delta > D$ sein muß.

Der Koeffizient δ kann potentialtheoretisch berechnet werden, was aber infolge Vernachlässigung der Raumladung keine hier brauchbaren Werte liefert.

Ein Maß für die Ungleichförmigkeit des Potentials in der Gitterfläche, und damit ein Maß für die axiale Ungleichförmigkeit im Röhrentyp I, und für die azimutale Ungleichförmigkeit im Röhrentyp II ist nun offenbar die Differenz

$$E_M - E_g = \delta (E_a - E_g).$$

Die Potentialverteilung einer Röhre läßt sich so am übersichtlichsten durch zwei Größen charakterisieren:

Durch die Steuerspannung E_{st} als Maß für den am Glühdraht auftretenden Potentialabfall, und durch die Größe $\delta (E_a - E_g)$ als Maß für die durch die Gitterdrähte erzeugte Ungleichförmigkeit.

Ohne Magnetfeld ist bekanntlich der Emissionsstrom in großer Annäherung nur abhängig von E_{st} , mit Magnetfeld wird aber gerade die Gitterungleichförmigkeit eine wesentliche Rolle spielen.

Für die Bestimmung des Magnetfeldeinflusses müssen nun beide Röhrentypen getrennt behandelt werden. Bei dem Typ I mit Parallel-

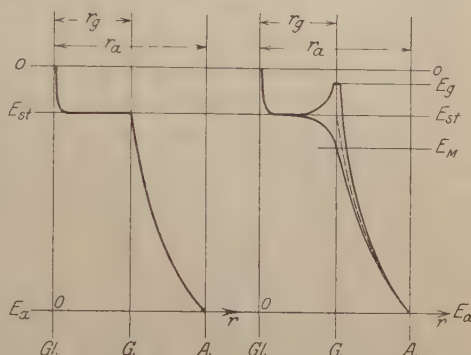


Fig. 2.

Fig. 3.

kreisgitter ist das Feld rotationssymmetrisch. Die Elektronenbahnen im Magnetfeld erhält man hier nach der Regel des Abschnitts 2, indem man dem gegebenen Potential noch das Potential $-\frac{1}{8} \frac{e}{m} \frac{H^2}{C^2} r^2$ überlagert. Die noch hinzuzufügende Larmorpräzession kann man hier weglassen, da für unsere Zwecke nur die radiale Bewegung der Elektronen eine Rolle spielt. Durch Überlagerung des Korrektionspotentials erhält man aus der Fig. 3 die Figuren 4, 5 und 6 je nach der Größe der Steuerspannung.

In Fig. 4 kann kein Elektron das Gitter durchdringen. Es werden alle in der Nähe von U umkehren. Fig. 5 stellt den Grenzfall dar, in dem die Elektronen, die sich in einer Mittelebene zwischen zwei

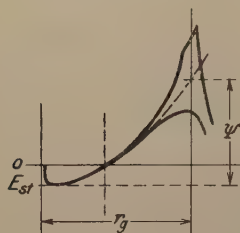


Fig. 4.

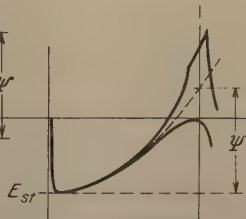


Fig. 5.

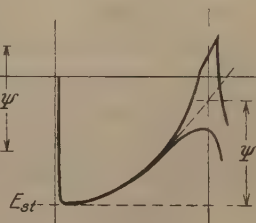


Fig. 6.

Gitterdrähten bewegen, gerade das Gitter passieren können, und im Fall Fig. 6 gelangen so gut wie alle Elektronen durch das Gitter.

Bezeichnet man die Größe $\frac{1}{8} \frac{e}{m} \frac{H^2}{C^2} r_g^2$ mit Ψ , so ist die Bedingung dafür, daß überhaupt Elektronen das Gitter passieren können¹⁾:

$$E_M \geq \Psi,$$

oder [mit (12)]:

$$E_g \geq \frac{\Psi - \delta E_a}{1 - \delta}. \quad (13)$$

Ist die Gitterspannung kleiner, so ist der Emissionsstrom exakt Null. Nach Durchschreiten der Grenzgitterspannung wird der Emissionsstrom

¹⁾ Dies ist insofern nicht ganz richtig, als der Sattelpunkt von $\Psi - \frac{1}{8} \frac{e}{m} \frac{H^2}{C^2} r^2$, den die Elektronen überwinden müssen, nicht streng in der Gitterfläche, sondern nur in deren Nähe liegt. Der wirkliche Sattelpunkt würde (in der Figur) etwas höher liegen, und damit die Bedingung (13) eigentlich lauten:

$$E_M \geq \Psi + \varepsilon,$$

wo ε eine hier vernachlässigte, positive Größe ist.

mit steigender Gitterspannung ziemlich rasch (nicht unendlich rasch, da an den „Rippen“ hinauflaufende Elektronen immer noch umkehren können) auf seinen Maximalwert ansteigen, bei dem alle emittierten Elektronen das Gitter durchdringen.

Bei dem zweiten Röhrentyp (Mantelliniengitter) liegen die Verhältnisse wesentlich anders. Die Fig. 4 bis 6 gelten auch hier, nur sind sie als Rotationsfiguren um den Glühdraht aufzufassen, wobei die radiale Potentialverteilung periodisch zwischen der oberen und unteren Extremkurve hin und her geht. Die so entstehende Potentialfläche hat, abgesehen von dem zentralen Zacken des Glühdrahtes, die Form eines Kessels, der von einer Zackenkrone umgeben ist. Zwischen den Zacken der Gitterdrähte liegen die Sattelpunkte, zu denen aus dem Kessel radiale „Runs“ hinaufführen. Diese ganze Potentialanordnung ist nun nach der Regel des Abschnittes 1. mit der Winkelgeschwindigkeit ω rotieren zu lassen.

Dabei können offenbar Elektronen durch die „Runs“ und zwischenliegenden „Rippen“ zum Mitmachen der Rotation veranlaßt werden, und durch die hierbei auftretenden Zentrifugalkräfte auf höhere Punkte der Potentialfläche gehoben werden, als sie sonst zu erreichen vermöchten. Die Folge ist, daß auch in dem Fall der Fig. 4 noch Elektronen über die Sattelpunkte gelangen können. Die Zahl dieser Elektronen wird aber nur ein Teil sämtlicher emittierter Elektronen sein, da nur Elektronen mit ganz bestimmten Anfangsbedingungen gerade so in die Runs hineinlaufen, daß sie zum Mitmachen der Rotation gebracht werden, und dadurch die Zentrifugalkraft an ihnen Arbeit leisten kann.

Damit überhaupt ein Mitmachen der Rotation durch ein Elektron möglich ist, muß dessen Corioliskraft $2m\dot{r}\omega$ dauernd kleiner sein als die maximale jeweilige tangentielle elektrische Kraftkomponente, die im wesentlichen der Gitterungleichförmigkeit $\delta(E_a - E_g)$ proportional ist. Das Mitrotieren eines Elektrons wird also begünstigt:

1. durch kleines \dot{r} , d. h. kleine Steuerspannung,
2. durch kleines ω , d. h. schwaches Magnetfeld,
3. durch großes $\delta(E_a - E_g)$, d. h. im wesentlichen große Anodenspannung.

Damit gestaltet sich der Emissionsstrom der Röhrentype II insgesamt folgendermaßen:

Vom Steuerpotential Null bis zur Grenzgitterspannung der Gleichung (13) fließt ein Emissionsstrom, der sein Dasein der azimuthalen Ungleichförmigkeit des Potentials verdankt. Seine verhältnismäßige Stärke (im Verhältnis zum Emissionsstrom ohne Magnetfeld) nimmt

ab mit zunehmendem E_g (infolge Vergrößerung des \dot{r}), was zu dem Paradoxon eines mit zunehmender Steuerspannung abnehmenden Emissionsstromes führen kann. Von der Grenzgitterspannung an nimmt dann der Emissionsstrom genau wie beim Röhrentyp I rasch bis zu seinem Maximalwert zu.

Nachdem damit der Einfluß II des Magnetfeldes klargestellt ist, sollen noch kurz die Einflüsse I und III nachgetragen werden.

Der Einfluß I ist, wie schon gesagt, auf den ansteigenden Teil der Röhrencharakteristik beschränkt und äußert sich immer in einer Verminderung des Emissionsstromes. Der Einfluß nimmt zu mit steigendem Magnetfeld, und ab mit steigender Gitterungleichförmigkeit, d. h. mit steigender Anodenspannung. Das letztere ist in Fig. 7 und 8 veranschaulicht.

Man erkennt, daß in Fig. 7 mit extrem schwacher Gitterungleichförmigkeit sich bei derselben Steuerspannung eine viel stärkere Raum-

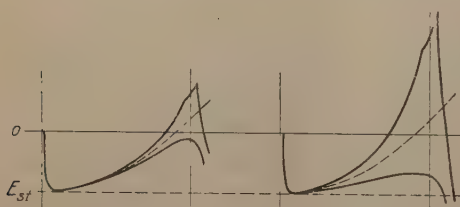


Fig. 7.

Fig. 8.

ladung ausgebildet (infolge der geringen \dot{r} bei Überschreiten der hohen Schwelle) als in Fig. 8 mit extrem starker Gitterungleichförmigkeit. Besonders stark wird der Einfluß I auch für die Ströme des Röhrentyp II unterhalb der Grenzgitterspannung sein,

da hier viele Elektronen vollkommen zum Glühdraht zurückkehren, und die Raumladung in dessen unmittelbarer Nähe erhöhen.

Für den Einfluß III müssen zwei Fälle unterschieden werden. Erstens der Fall, daß zwar:

$$E_M > \frac{1}{8} \frac{e}{m} \frac{H^2}{c^2} r_g^2,$$

aber

$$E_a < \frac{1}{8} \frac{e}{m} \frac{H^2}{c^2} r_a^2$$

ist, daß also die Elektronen zwar das Gitter passieren, aber nicht zur Anode gelangen können, sondern zwischen Gitter und Anode umkehren. Dann ist natürlich der Anodenstrom Null, und der ganze Emissionsstrom fließt zum Gitter. Dieser Fall ist aber eigentlich schon in den bisherigen Untersuchungen stillschweigend ausgeschlossen worden, da er die ohnehin verwickelten Verhältnisse noch mehr kompliziert.

Zweitens der normale Fall, daß

$$E_a > \frac{1}{8} \frac{e}{m} \frac{H^2}{c^2} r_a^2$$

ist, also alle Elektronen, die das Gitter passieren, auch zur Anode gelangen. Hier ist wieder zwischen den zwei Röhrentypen zu unterscheiden. Für den Typ I ist kein besonderer Einfluß des Magnetfeldes auf die Verteilung des Emissionsstromes zu vermuten, dagegen werden beim Röhrentyp II durch die Rotation der Potentialanordnung viele Elektronen auf die „Gitterzacken“ der Potentialfläche hinaufbefördert werden, die ohne Rotation, d. h. ohne Magnetfeld, zwischen den Zacken durchgelaufen wären. Dieses „Abfangen“ von Elektronen durch die rotierenden Gitterzacken, wird mit zunehmender Steuerspannung, mit zunehmender Geschwindigkeit der durchlaufenden Elektronen zurückgehen, so daß der Gitterstrom (im Verhältnis zum Emissionsstrom), von $E_g = 0$ an, zuerst mit steigender Gitterspannung rasch zunehmen, dann nach Durchlaufen eines Maximums wieder abnehmen wird. Für negatives E_g ist der Gitterstrom natürlich mit und ohne Magnetfeld Null.

III. Die Messungen.

Für die Messungen wurden zwei Röhrentypen verwendet. Erstens die Röhre Telefunken, Typ RE 16, entsprechend der Type I der Theorie. Die Röhre besitzt ein Gitter aus in äquidistanten Parallelkreisen angeordneten Metallstreifen, die durch einen Längsdraht (Mantellinie) gehalten werden. Durch diesen Längsdraht wird die Rotations-symmetrie etwas gestört, was bei den Ergebnissen zu beachten ist. Der Glühdraht steht senkrecht zur Röhrenachse. Das Magnetfeld mußte dementsprechend durch zwei Spulen links und rechts von der Röhre erregt werden, wodurch an der Stelle des Glühdrahtes mit den verwendeten Spulen nur 96 Gauß (bei 1 Amp. Magnetisierungsstrom) erzielt werden konnten. Die Inhomogenität des Magnetfeldes entlang dem Glühdraht betrug etwa 2 Proz.

Als zweite Röhre, mit der die meisten Messungen gemacht wurden, kam das BE-Rohr von Siemens und Halske zur Verwendung, dessen Gitter aus sechs achsenparallelen, äquidistanten, radialgestellten Streifen besteht. Der Glühdraht liegt in der Röhrenachse, so daß die Magnetisierungsspulen direkt um die Röhre gelegt werden konnten, wodurch ein Feld von 165 Gauß/Amp. erreicht wurde (Inhomogenität etwa 1 Proz.).

Die Abmessungen der beiden Röhren waren:

		I	II
Anodenradius	r_a	= 4,0 mm	7,0 mm
Gitterradius	r_g	= 1,6 mm	3,0 mm
Verwendeter Sättigungsstrom	J_s	= etwa 1 mA	etwa 10 mA
Zugehörige Heizspannung . .	E_H	= 2,5 Volt	4,5 Volt
Durchgriff	D	= 0,098	0,079

a) Type I. Die Charakteristik mit und ohne Magnetfeld (Magnetisierungsstrom $J_m = 0$ bzw. $J_m = 1$ Amp.) ist für drei verschiedene Anodenspannungen, nämlich 20, 60 und 100 Volt, in Fig. 9 angegeben. Dabei ist der gesamte Emissionsstrom in Funktion der Gitterspannung aufgetragen.

Für $E_a = 20$ Volt ist der anfängliche schwache Anstieg der Charakteristik im Magnetfeld wohl auf Rechnung der gestörten Rotationssymmetrie der Anordnung zu setzen. Im übrigen ist diese Charakteristik eine ziemlich unübersichtliche Überlagerung der Effekte I und II. Bei $E_a = 60$ und $E_a = 100$ Volt liegt die Grenzgitterspannung schon so tief (tiefer als $E_{st} = 0$ entspricht), daß hier in

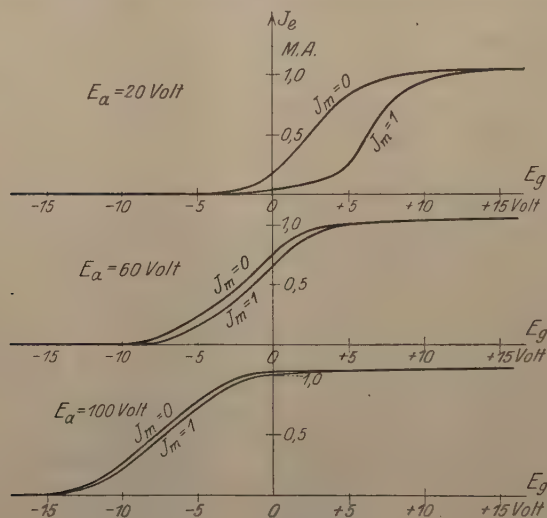


Fig. 9.

den Charakteristiken der reine Effekt I zum Ausdruck kommt, der, wie man sieht, bei den bestehenden Feldern ($H = 96$) ziemlich schwach ist, und mit zunehmender Anodenspannung abnimmt.

Um den Effekt II so ausgeprägt zu erhalten, daß der Effekt I gegen ihn zurücktritt, müßte man bei dieser Röhre wesentlich stärkere Magnetfelder anwenden.

b) Type II. Von dem BE -Rohr wurden Kurvenscharen bei drei verschiedenen Anodenspannungen aufgenommen. Man sollte ja eigentlich vom theoretischen Standpunkt aus den Emissionsstrom in Funktion der Steuerspannung auftragen, unter Konstanzhaltung der Gitterungleichförmigkeit $\delta(E_a - E_g)$. Trotzdem wurden zwei Kurvenscharen in Anlehnung an den allgemein üblichen Gebrauch nicht für konstantes

$(E_a - E_g)$, sondern für konstantes E_a gemessen, und zwar für eine mittlere Anodenspannung, 175 Volt, und für eine extrem hohe Anodenspannung, 500 Volt. Nur für extrem kleine Anodenspannung wurde die theoretisch übersichtlichere Abhängigkeit gewählt, und eine Kurvenschar für die Gitterungleichförmigkeit Null, also $E_a = E_g$, aufgezeichnet. Es ist dabei zu beachten, daß die wirkliche Gitterungleichförmigkeit, d. h. die Differenz $E_M - E_g$ hier nicht ganz Null ist, da die Gleichung:

$$E_M - E_g = \delta (E_a - E_g)$$

nur unter Vernachlässigung der Raumladung gilt. Die Raumladung wirkt dahin, daß die Differenz $E_M - E_g$ für $(E_a - E_g) = 0$ einen kleinen negativen Wert bekommt.

Die drei Kurvenscharen für $E_a = E_g$, $E_a = 175$ Volt und $E_a = 500$ Volt sind in Fig. 10, 11 und 12 dargestellt. Dabei sind immer Kurven für $J_m = 0$ (gewöhnliche Charakteristik) und $J_m = 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0$ Amp. gezeichnet. H/J_m war bei diesen Messungen 165 Gauß/Amp. Die aus Gleichung (13) berechneten Grenzgitterspannungen sind durch senkrechte Striche angegeben, die immer auf die Kurve aufsitzen, zu der sie gehören. Dabei mußte für die Berechnung $r_g = 2,95$ mm und $\delta = 0,095$ eingesetzt werden, um eine möglichst gute Anpassung der berechneten Grenzgitterspannungen an die Kurven zu erhalten. Der Wert für r_g ist, wie man sieht, mit dem direkt gemessenen $r_g = 3,0$ mm in recht guter Übereinstimmung, und der Wert $\delta = 0,095$ erfüllt die Bedingung $\delta > D$.

Aus den graphischen Darstellungen ist zunächst zu sehen, daß die Grenzgitterspannung durch die passende Wahl einer Konstanten (nämlich des nicht direkt meßbaren δ) sich analytisch so ausdrücken läßt, daß sie für alle Magnetfelder und alle Anodenspannungen den Beginn des raschen Anstieges des Emissionsstromes befriedigend wiedergibt.

Dieser Anstieg selbst ist mit Magnetfeld immer steiler als ohne Magnetfeld; besonders steil bei so starken Magnetfeldern, daß der ganze Anstieg nicht mehr in den Raumladungsteil, sondern in den Sättigungsteil der Charakteristik fällt. Für ein bestimmtes Magnetfeld ist der Anstieg um so steiler, je niedriger die Anodenspannung ist.

Für die Kurve $J_m = 0,8$ Amp. ist z. B. die maximale Steilheit:

0,7 mA/Volt bei $E_a = 500$ Volt,

3,7 mA/Volt bei $E_a = 175$ Volt,

5,3 mA/Volt bei $E_a = E_g$,

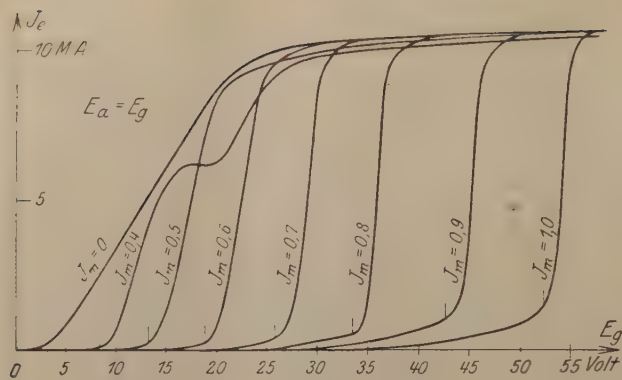


Fig. 10.

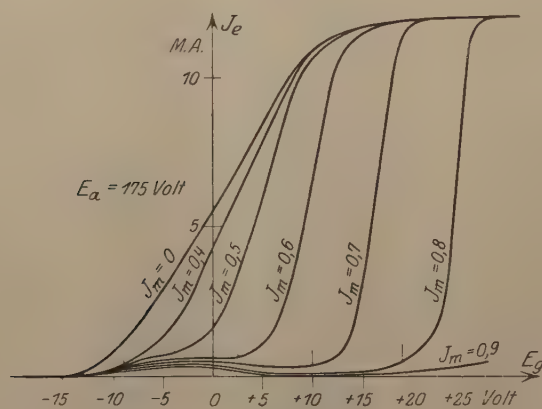


Fig. 11.

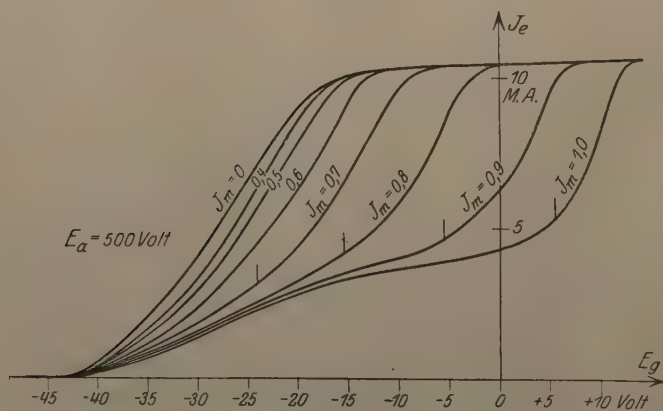


Fig. 12.

während die maximale Steilheit der feldlosen Charakteristik, $J_m = 0$, etwa 0,55 mA/Volt ist. Es ist also durch das Magnetfeld eine Verzehnfachung der Steilheit zu erzielen. Dabei ist noch zu beachten, daß sämtliche Anstiege durch den Spannungsabfall im Glühdraht, und ein wenig auch durch die Inhomogenität des Magnetfeldes verflacht sind, und durch sorgfältige Anpassung des Magnetfeldes an die entlang dem Glühdraht um E_H veränderliche Potentialdifferenz E_M noch wesentlich steiler gestaltet werden könnten.

Für die Verwirklichung eines steilen Anstieges sind offenbar zwei Bedingungen zu erfüllen:

1. Genügend starkes Magnetfeld.
2. Nicht zu hohe Anodenspannung.

Diese beiden Forderungen bedingen aber nach Gleichung (13) eine Mindestgrenzgitterspannung, die bei praktisch verwendeten Röhren schon ziemlich weit ins Gebiet positiver Gitterspannungen fällt. Steile Anstiege sind also nur bei positiven Gitterspannungen zu erreichen, und hier sind sie technisch wertlos, da bei positiven Gitterspannungen ganz beträchtliche (durch das Magnetfeld verstärkte, siehe später) Gitterströme fließen.

Es sind nun noch die Emissionsströme unterhalb der Grenzgitterspannung zu betrachten, die nach der Theorie ihr Dasein dem „Mitrotieren“ der Elektronen verdanken. Tatsächlich zeigen die Versuchsergebnisse alle theoretisch zu erwartenden Verhältnisse. Die Ströme unterhalb der Grenzgitterspannung sind sehr stark entwickelt bei $E_a = 500$ Volt, schwächer bei $E_a = 175$ Volt und sehr schwach bei $E_a = E_g$, entsprechend der sehr schwachen Gitterungleichförmigkeit. Sie nehmen ab mit steigendem Magnetfeld. In Fig. 11 ist auch die stellenweise Abnahme des Emissionsstromes mit steigender Gitterspannung gut zu sehen, während diese Erscheinung in Fig. 12 wohl erst bei stärkeren Magnetfeldern eintreten würde.

Das Auftreten von Strömen unterhalb der Grenzgitterspannung ist ja der Grund dafür, warum die steilen Anstiege der Fig. 11 nicht einfach durch Erhöhung der Anodenspannung ins Gebiet negativer Gitterspannung verschoben werden können. Eine solche Verschiebung und damit eine technische Verwertbarkeit des steilen Anstieges wäre also höchstens möglich für eine Röhre, bei der unterhalb der Grenzgitterspannung kein Emissionsstrom fließt, d. h. für eine Röhre mit vollkommener Rotationssymmetrie.

Eine derartige Röhre müßte dann mit einer so hohen Anodenspannung betrieben werden, daß ohne Magnetfeld schon bei negativer Gitterspannung Sättigung erreicht wird, und mit einem so starken

Magnetfeld, daß der Anstieg im Magnetfeld gerade in den bei negativen Gitterspannungen liegenden Sättigungsteil der Charakteristik fällt.

Dazu wäre bei einer Röhre von den Abmessungen des BE -Rohres von Siemens u. Halske (aber rotationssymmetrisch!) eine Anodenspannung von 500 Volt und ein Magnetfeld von 150 Gauß, bei einer Röhre von den Abmessungen der Röhre $RE16$ Telefunken, eine Anodenspannung von 200 Volt und ein Magnetfeld von 200 Gauß nötig. Die Anwendung derartig hoher Anodenspannungen und Feldstärken zur Erreichung einer Verzehnfachung oder auch noch stärkerer

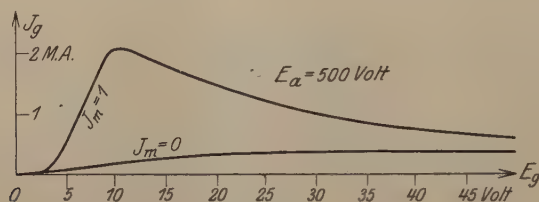


Fig. 13.

Erhöhung der Charakteristiksteilheit würde sich wohl in den wenigsten Fällen lohnen.

Es bleibt nun noch übrig, auf die Wirkungen des Magneteffektes I auf die Meßergebnisse hinzuweisen. Während die Kurven für hohe Feldstärken (in Fig. 10 und 11 von $J_m = 0,6$ ab, in Fig. 12 von $J_m = 0,8$ ab) fast den reinen Effekt II zeigen, ist bei den Kurven für niedrigere Feldstärken, die noch im Raumladungsteil der Charakteristik liegen, eine Überlagerung der Effekte I und II vorhanden, die den Knick der Kurven bei der Grenzgitterspannung um so mehr verwischt, je mehr der Einfluß der Raumladung hervortritt. Eine sonderbare Erscheinung zeigt sich in Fig. 10 bei der Kurve $J_m = 0,4$, und schwach angedeutet auch noch bei der Kurve $J_m = 0,5$. Die hier auftretenden Anomalien dürften darauf zurückzuführen sein, daß bei den betreffenden niederen Anodenspannungen die Elektronen teilweise noch zwischen Gitter und Anode umkehren, und dadurch zu komplizierten Raumladungserscheinungen Anlaß geben.

Endlich sei noch der Effekt III, der Einfluß des Magnetfeldes auf die Verteilung des Emissionsstromes auf Gitter und Anode, durch die Fig. 13 und 14 illustriert.

Fig. 13 zeigt den Gitterstrom bei $E_a = 500$ Volt ohne Magnetfeld und in einem Feld von 165 Gauß. Man erkennt die starke Erhöhung durch das Magnetfeld, sowie das Maximum in der Kurve $J_m = 1$.

Fig. 14 ist das Analogon zu Fig. 11. Nur ist hier statt des Emissionsstromes der Anodenstrom, also Emissionsstrom minus Gitterstrom gemessen. Man erkennt, wie die steilen Anstiege der Fig. 11 sich infolge des erhöhten Gitterstroms im Anodenstrom nicht mehr

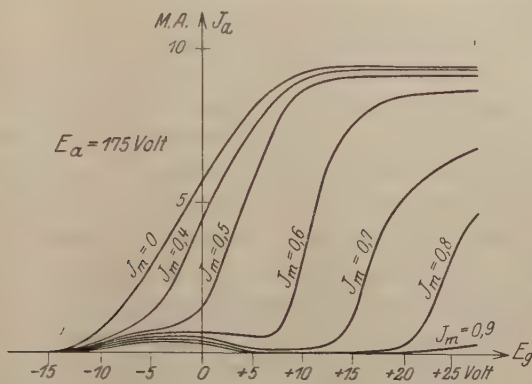


Fig. 14.

ausdrücken, sondern hier ganz verflachte Kurven liefern, die außerdem die Sättigung ohne Magnetfeld nicht mehr erreichen. Im Gebiet negativer Gitterspannungen sind natürlich die Fig. 11 und 14 identisch.

IV. Zusammenfassung.

1. Es wird eine anschauliche Theorie der Elektronenbewegung unter gleichzeitiger Einwirkung eines beliebigen elektrischen Feldes und eines homogenen Magnetfeldes entwickelt.

2. Die Anwendung der Theorie auf die Vorgänge in einer Drei-Elektrodenröhre unter Einwirkung eines Magnetfeldes wird für zwei Typen durchgeführt. Es ergeben sich drei verschiedene Einwirkungen des Magnetfeldes.

3. Die erste Einwirkung besteht in einer Verminderung des Emissionsstromes durch Vergrößerung der Raumladung. Sie beschränkt sich auf den Raumladungsteil der Charakteristik.

4. Die zweite und wichtigste Einwirkung besteht in einer Verminderung des Emissionsstromes durch vollständiges Zurücklaufen eines Teiles oder aller Elektronen. In der Charakteristik äußert sich dies darin, daß bei vollkommen rotationssymmetrischen Röhren der Emissionsstrom nach Durchschreiten einer gewissen Grenzgitterspannung rasch von Null auf seinen Maximalwert steigt. Bei unvollkommen rotationssymmetrischen Röhren tritt auch unterhalb der Grenzgitterspannung ein schwacher Emissionsstrom auf.

5. Die dritte Einwirkung besteht in einer Änderung der Verteilung des Emissionsstromes auf Anode und Gitter. Sie bewirkt, daß bei positiven Gitterspannungen die steilen Anstiege des Emissionsstromes durch einen erhöhten Gitterstrom für den Anodenstrom illusorisch gemacht werden.

6. Es wurden Messungen an zwei Röhrentypen vorgenommen, bei denen der Emissionsstrom, in einigen Fällen auch Gitter- und Anodenstrom, in Abhängigkeit von der Gitterspannung bei verschiedenen Anodenspannungen und magnetischen Feldstärken gemessen wurde. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit der Theorie.

7. Ein steiler Anstieg des Anodenstromes mit der Gitterspannung bei negativer Gitterspannung kann höchstens mit einer völlig rotations-symmetrischen Röhre unter Anwendung einer hohen Anodenspannung und eines starken Magnetfeldes erzielt werden.

Die Messungen wurden am Physikalischen Institut der Technischen Hochschule ausgeführt. Ich möchte ganz besonders Herrn Professor Regener an dieser Stelle meinen Dank für seine freundliche Unterstützung aussprechen.

Stuttgart, den 18. Juni 1923.

Zur Quantentheorie des normalen Photoeffektes.

Von W. Bothe in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch - Technischen Reichsanstalt.)

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1923.)

Bisher ist es nicht gelungen, ein „rein optisches“ Experiment ausfindig zu machen, welches mit der klassischen Wellentheorie des Lichtes im Widerspruch steht¹⁾, so daß die Aussichten gering sind, von dieser Seite aus den Zwiespalt in den modernen Anschauungen über die Struktur des Lichtes zu überbrücken. Angesichts dieses Sachverhaltes mag es nicht verfrüht erscheinen, diejenigen Erscheinungen, bei welchen gerade die Wellenvorstellung vollkommen im Stiche läßt, in den Kreis detaillierterer theoretischer Erörterungen zu ziehen; wenn auch die experimentellen Anhaltspunkte für eine Theorie noch sehr dürftig sind, so können doch gerade theoretische Überlegungen Fingerzeige geben, an welcher Stelle das Experiment zweckmäßig anzugreifen hat. Am ehesten sind hier wohl Aufschlüsse zu erwarten von der Erforschung des Elementarvorganges bei der Elektronenauslösung durch Licht (aller Wellenlängen). Im folgenden soll nicht eine Theorie des Photoeffektes, sondern nur eine vorerst möglich erscheinende Grundlage für eine solche entwickelt werden. Es ist zu erwarten, daß die Verhältnisse am einfachsten liegen, wenn die Energie des Photoelektrons beträchtlich größer ist als seine Austrittsarbeit aus dem Atomverbande (wie es wahrscheinlich beim „normalen“ Photoeffekt der Fall ist), da dann intraatomare Quantenbeziehungen keine Rolle spielen dürften; auf diesen Fall wollen wir uns daher beschränken. Es wird sich zeigen, daß schon eine geringe Zahl einfachster Hypothesen zu einigen Folgerungen führt, welche mit den bisherigen experimentellen Ergebnissen im Einklang und einer weiteren exakteren Prüfung zugänglich sind. Versuche in letzterer Richtung sind im Gange; da sie sich indessen voraussichtlich noch längere Zeit hinziehen werden, habe ich mich entschlossen, die zugrunde liegenden theoretischen Erwägungen schon jetzt mitzuteilen, zumal eine gewisse Verwandtschaft besteht mit einer ähnlich orientierten Betrachtung von Debye²⁾, welche soeben erschienen ist.

1. Grundannahmen. Wir stellen uns auf den Standpunkt einer extremen Korpuskulartheorie des Lichtes. Zwar lassen die in Frage

¹⁾ Siehe z. B. A. Einstein, Berl. Ber. 1922, S. 18.

²⁾ P. Debye, Phys. ZS. 24, 161, 1923.

stehenden Erscheinungen an sich die Möglichkeit offen, daß von einem Emissionszentrum aus ein klassisch-elektrodynamischer Vorgang sich im wesentlichen innerhalb eines Kegels von geringer Öffnung ausbreitet¹⁾; doch ist bekanntlich durch Einstein eine Reihe gewichtiger Argumente dafür beigebracht worden, daß im Elementarprozeß der Lichtemission die Energie streng einseitig ausgesandt wird, sich also überhaupt nicht ausbreitet („Lichtquantenhypothese“). Am schwersten dürfte der Umstand ins Gewicht fallen, daß das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Strahlung und Molekularbewegung diese streng gerichtete Emission fordert, wenn man die Einsteinsche Herleitung des Planckschen Strahlungsgesetzes akzeptiert²⁾. Weitere Vertreter fand die Korpuskularvorstellung in Bragg³⁾ und Stark⁴⁾. Wir nehmen also im folgenden an, daß das Lichtquant eine räumlich begrenzte Wirkungssphäre um seinen Schwerpunkt herum besitzt und sich im freien Raume mit Lichtgeschwindigkeit und als ganzes unverändert fortbewegt (abgesehen etwa von einer gewissen kleinen Umgebung des Emissionszentrums). Die Grundlage für das Folgende bilden die Sätze von der Erhaltung der Energie, des Impulses und des Drehimpulses, welche wir als gültig voraussetzen. Weiter soll angenommen werden, daß die Energieübertragung in praktisch unendlich kurzer Zeit vor sich geht; nach Einstein⁵⁾ ist die Dauer eines Elementarvorganges (Emission oder Absorption von Strahlung) zum mindesten klein gegen die mittleren Verweilzeiten der Elektronen auf den stationären Bahnen.

Wir gehen aus von der Grundtatsache des lichtelektrischen Effektes: die Energie $h\nu$ des Lichtquants wird vollständig umgesetzt in kinetische Anfangsenergie E des absorbierenden Elektrons gemäß der Einsteinschen Gleichung $E = h\nu$. Es ist leicht einzusehen, daß diese Tatsache unerklärlich erscheinen muß, wenn der Prozeß sich nur zwischen Lichtquant und Elektron abspielte. Für die einzige Unbekannte, die Geschwindigkeit des Photoelektrons, liefern nämlich Energie- und Impulssatz zwei unabhängige Bestimmungsgleichungen, welche sich nicht gleichzeitig befriedigen lassen; auch würde die Erhaltung des Drehimpulses verlangen, daß der Zusammenstoß exakt zentral erfolgt, d. h. daß der Schwerpunkt des Elektrons in der Be-

¹⁾ C. W. Oseen, Ann. d. Phys. **69**, 202, 1922.

²⁾ A. Einstein, Mitt. d. Phys. Ges. Zürich **18**, 47, 1916; Phys. ZS. **18**, 121, 1917.

³⁾ Bragg, Phil. Mag. 1907—1910.

⁴⁾ J. Stark, Phys. ZS. 1909 u. 1910.

⁵⁾ A. Einstein, Ebenda **18**, 123, 1917.

wegungsrichtung des Quantenschwerpunktes liegt; die Wahrscheinlichkeit hierfür ist aber Null. So sind wir zu der Annahme gezwungen, daß das absorbierende System eine größere Zahl von Freiheitsgraden besitzt, und das einfachste derartige physikalische System besteht aus einem Atomkern von der Masse M und einem Elektron von der Ruhemasse m_0 , welches in konstantem Abstand r mit der Winkelgeschwindigkeit ω um den Kern kreist¹⁾.

2. Das drehimpulsfreie Quant. Wir wählen (Fig. 1) den Schwerpunkt des Atoms als Koordinatenanfang, den Radiusvektor des Elektrons im Augenblick der Auslösung als x -Achse, die Rotationsachse des Atoms als z -Achse; r und R seien die Bahnradien des Elektrons bzw. positiven Kernes. Um zunächst einen Überblick über die Verhältnisse zu gewinnen, nehmen wir die Geschwindigkeit des Elektrons vor und nach der Auslösung

Fig. 1.

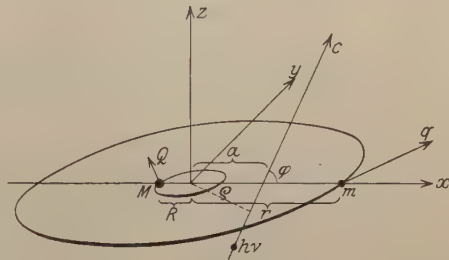


Fig. 1.

als so klein an, daß die Masse m des Elektrons gleich seiner Ruhemasse m_0 gesetzt werden kann. Es gilt

$$m r = M R. \quad (1)$$

Das Trägheitsmoment des Atoms ist

$$J = m r^2 + M R^2 = m r (R + r).$$

Die Bahn des Quantenschwerpunktes stellen wir dar durch:

$$x = \alpha t + a, \quad y = \beta t + b, \quad z = \gamma t + d, \quad \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = c^2.$$

c ist die Vakuumlichtgeschwindigkeit, t bedeutet die Zeit.

Das Quant soll zunächst keinen Drehimpuls bezüglich seines eigenen Schwerpunktes besitzen. Die Komponenten der auf den Atomschwerpunkt bezogenen Flächengeschwindigkeit seien:

$$\xi = \gamma b - \beta d, \quad \eta = \alpha d - \gamma a, \quad \zeta = \beta a - \alpha b. \quad (2)$$

Die Masse des Quants sei

$$\mu = \frac{h\nu}{c^2},$$

1) Eine andere Möglichkeit sieht Debye (a. a. O.) darin, daß das Quant nur einen Teil seiner Energie auf das Elektron überträgt und mit dem Rest als „sekundäres“ Quant von entsprechend kleinerer Schwingungszahl und geänderter Richtung weiterfliegt; damit wird allerdings die Allgemeingültigkeit des Einsteinschen Gesetzes aufgegeben.

seine Impulskomponenten $\mu\alpha$, $\mu\beta$, $\mu\gamma$. Unmittelbar nach erfolgter Auslösung soll das Lichtquant verschwunden sein, während Elektron und Kern noch dieselben Lagen wie kurz vor der Auslösung, aber die neuen Geschwindigkeiten q bzw. Q mit den Komponenten (uvw) bzw. (UVW) besitzen. Die Erhaltung des Impulses verlangt:

$$mu + MU = \mu\alpha, \quad (3)$$

$$mv + MV = \mu\beta, \quad (4)$$

$$mw + MW = \mu\gamma, \quad (5)$$

die Erhaltung des Drehimpulses:

$$0 = \mu\xi, \quad (6)$$

$$-mrw + MRW = \mu\eta, \quad (7)$$

$$mrv - MRV = \mu\xi + J\omega. \quad (8)$$

Schließlich liefert noch der Energiesatz die Gleichung:

$$m(u^2 + v^2 + w^2) + M(U^2 + V^2 + W^2) = J\omega^2 + 2\mu c^2; \quad (9)$$

die potentielle Energie des Systems fällt heraus, da sie unmittelbar vor und unmittelbar nach der Energieübertragung die gleiche ist.

Die Gleichung (6) sagt aus, daß die Auslösung nur in einem Augenblick erfolgen kann, wo die Verbindungsgerade von Kern und Elektron die Bahn des Quants schneidet. Man kann also durch geeignete Wahl des Zeitpunktes $t = 0$ die Strecken b und d gleichzeitig zum Verschwinden bringen; a stellt dann die Strecke dar, welche das Quant auf der x -Achse abschneidet. Es verbleiben sechs Gleichungen (3, 4, 5, 7, 8, 9) mit den sechs Unbekannten $uvw UVW$. Wir setzen noch zur Abkürzung das Verhältnis der Masse des Quants zur gesamten Atommasse

$$\frac{\mu}{M + m} = \kappa$$

und finden durch Auflösung:

$$\left. \begin{aligned} u &= \kappa\alpha \pm \sqrt{\frac{M}{m}} \sqrt{2\kappa \left(c^2 - \omega a \beta \frac{M-m}{M+m} \right) - \kappa^2 \left\{ c^2 + \frac{M a^2}{m r^2} (\beta^2 + \gamma^2) \right\}} \\ v &= \kappa\beta \left(1 + \frac{M a}{m r} \right) + \omega r; \quad w = \kappa\gamma \left(1 + \frac{M a}{m r} \right); \\ U &= \kappa\alpha \mp \sqrt{\frac{m}{M}} \sqrt{2\kappa \left(c^2 - \omega a \beta \frac{M-m}{M+m} \right) - \kappa^2 \left\{ c^2 + \frac{M a^2}{m r^2} (\beta^2 + \gamma^2) \right\}} \\ V &= \kappa\beta \left(1 - \frac{a}{r} \right) - \frac{m}{M} \omega r; \quad W = \kappa\gamma \left(1 - \frac{a}{r} \right). \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Wir ziehen aus diesen zunächst wenig übersichtlichen Gleichungen einige allgemeine Schlüsse. Praktisch ist stets $m \ll M$ und $\kappa \ll 1$; daher werden, solange nicht $a \gg r$ ist, die Geschwindigkeitskomponenten UVW des Kernes von der Größenordnung κc , die kinetische

Energie des Kernes also von der Größenordnung $\chi h\nu$, d. h. $\ll h\nu$. Es wird also praktisch die ganze Energie des Lichtquants auf das Elektron übertragen, wie es das Einsteinsche Gesetz verlangt. Die Eigengeschwindigkeit ωr des Elektrons vor der Auslösung addiert sich einfach vektoriell zu der Geschwindigkeit, welche ihm das Quant erteilt. Übrigens ist die Eigengeschwindigkeit notwendig sehr klein, verglichen mit der Auslösungsgeschwindigkeit, wenn die Austrittsarbeit klein gegenüber der Energie des Lichtquants ist. Damit die Lösung reell ist, muß der Quantenschwerpunkt eine gewisse Umgebung des Atomschwerpunktes ($|a| < a_{\max}$) passieren; den Fall $a \gg r$, welcher unter extremen Verhältnissen mathematisch möglich wäre, wollen wir für das Folgende ausscheiden.

Diese Schlüsse bleiben offenbar auch erhalten, wenn die Massenveränderlichkeit des Elektrons sich bemerkbar macht, wenn nur $m \ll M$ bleibt, wie es praktisch stets der Fall ist. Wir vernachlässigen also von jetzt ab m gegen M ; ferner unterdrücken wir die Glieder mit ω , behalten aber im Auge, daß die Rotation des Atomsystems für die Möglichkeit der Auslösung notwendig ist, da sonst die Gleichung (6) nur im singulären Falle erfüllt wäre. Berücksichtigen wir, daß m von der Geschwindigkeit abhängt, so bleiben die Gleichungen (3) bis (8) erhalten, während an die Stelle von (9) die Einsteinsche Gleichung tritt:

$$(m - m_0)c^2 = h\nu \quad \text{oder} \quad m - m_0 = \mu, \quad (11)$$

wo

$$\frac{m}{m_0} = \frac{\mu}{m_0} + 1 = \left(1 - \frac{q^2}{c^2}\right)^{-1/2}. \quad (12)$$

Wir lassen jetzt den Atomkern außer acht und interessieren uns nur noch für die Anfangsrichtung des Photoelektrons; die Richtungskosinus sind u/q , v/q , w/q . Aus (11) und (12) sowie (4) und (8) erhalten wir, wenn wir den Fall $a \ll r$ wegen seiner verschwindenden Wahrscheinlichkeit ausschließen:

$$q^2 = \frac{\mu^2 + 2\mu m_0}{(\mu + m_0)^2} c^2, \quad v = \frac{\mu}{\mu + m_0} \frac{a}{r} \beta,$$

somit, wenn wir setzen

$$\frac{\mu}{\mu + 2m_0} = k^2; \quad (13)$$

$$\frac{v}{q} = k \frac{a}{r} \frac{\beta}{c};$$

entsprechend wird

$$\frac{w}{q} = k \frac{a}{r} \frac{\gamma}{c}, \quad (14)$$

schließlich

$$\frac{u}{q} = \pm \sqrt{1 - \frac{v^2 + w^2}{q^2}} = \pm \sqrt{1 - k^2 \frac{a^2}{r^2} \frac{\beta^2 + \gamma^2}{c^2}}.$$

Bezeichnen wir jetzt mit ϑ den Winkel, unter welchem das Elektron gegen die Richtung des auslösenden Lichtstrahles emittiert wird, so ist

$$\cos \vartheta = \frac{u\alpha + v\beta + w\gamma}{qc} = + \frac{\alpha}{c} \sqrt{1 - k^2 \frac{a^2}{r^2} \frac{\beta^2 + \gamma^2}{c^2}} + k \frac{a}{r} \frac{\beta^2 + \gamma^2}{c^2}.$$

Wir führen noch den Winkel φ zwischen dem Lichtstrahl und dem Radiusvektor des Elektrons ein:

$$\cos \varphi = \frac{\alpha}{c},$$

setzen die (algebraisch genommene) Entfernung des Atomschwerpunktes vom Lichtstrahl

$$a \sin \varphi = q$$

und finden:

$$\cos \vartheta = \pm \cos \varphi \sqrt{1 - \left(k \frac{q}{r}\right)^2} + k \frac{q}{r} \sin \varphi. \quad (15)$$

Eine noch einfachere Gestalt nimmt dieses Resultat an, wenn wir einen dritten Winkel ε einführen durch

$$\sin \varepsilon = k \frac{q}{r};$$

es wird

$$\vartheta = \begin{cases} \varphi - \varepsilon \\ \pi - (\varphi + \varepsilon) \end{cases}$$

je nach der Vorzeichenwahl. Man erkennt leicht, daß $|q|$ unterhalb eines kritischen Wertes

$$q_1 = \frac{r}{k}$$

bleiben muß, damit die Lösung reell ist; dieser Wert ist stets $> r$, da $k < 1$.

Wir können jetzt dazu übergehen, die Richtungsverteilung der Photoelektronen zu berechnen, welche durch ein paralleles Licht- oder Röntgenstrahlenbündel in einem Körper ausgelöst werden, dessen Molekeln die bisher angenommene einfache Konstitution haben und ihrer Orientierung nach vollkommen ungeordnet sind. Für neue Hypothesen ist nur noch ein Parameter verfügbar, nämlich der Abstand q zwischen Atomschwerpunkt und Lichtstrahl. Wir machen zuerst die nächstliegende Annahme, daß jeder Wert $|q|$, welcher unterhalb des kritischen Wertes q_1 liegt, zur Auslösung führt. Die Rechnung brauchen wir nicht durchzuführen, da sich leicht zeigen läßt, daß diese Annahme augenfällige Widersprüche mit der Erfahrung

im Gefolge hat. Es liefern nämlich zwei Wertepaare (ϱ, φ) und $(-\varrho, \pi - \varphi)$ entgegengesetzte Werte für $\cos \vartheta$, und da diese Wertepaare gleich wahrscheinlich sind, wäre die Elektronenemission symmetrisch in bezug auf die Normalebene zur Lichtrichtung. Die Asymmetrie der Elektronenemission steht aber für kurzwellige Strahlen zweifelsfrei fest und ist gerade bei γ -Strahlen, wo unsere Voraussetzungen bezüglich Eigengeschwindigkeit und Austrittsarbeit am besten zutreffen, am ausgeprägtesten. Auch spricht die geringe beobachtete Absorption hochfrequenter Strahlung in der Materie von vornherein gegen eine so große Ausdehnung des „absorptionsfähigen Querschnittes“ des Quants¹⁾.

Die nächste einfache Annahme bezüglich der geometrischen Konfigurationen, welche zur Elektronenauslösung führen, ist die, daß der Schwerpunkt des Quants sehr nahe an das Elektron herankommen, also etwa eine gewisse, gegen r kleine Kugel um den Elektronenschwerpunkt durchqueren muß. Dann können wir

$$a = r$$

setzen und (15) geht über in

$$\cos \vartheta = \pm \cos \varphi \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi} + k \sin^2 \varphi. \quad (16)$$

In Fig. 2 sind in leicht verständlicher Weise für verschiedene Orientierungen des Atoms zum Lichtstrahl die Emissionsrichtungen des Elektrons schematisch aufgetragen; die aus dem Kreise hinausweisenden Pfeile gelten für das obere, die ins Innere des Kreises gerichteten Pfeile für das untere Vorzeichen in (16). Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom so orientiert ist, daß $\sin \varphi$ in dem infinitesimalen Bereich $d(\sin \varphi)$ liegt, ist proportional

$$\operatorname{tg} \varphi d(\sin \varphi) = \frac{1}{2} \frac{d(\sin^2 \varphi)}{\cos \varphi};$$

dies ist gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit $p'(\vartheta) d\vartheta$, daß ein Elektron unter einem zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegenden Winkel gegen die

¹⁾ Dagegen muß in der Nähe von Resonanzstellen der absorptionsfähige Querschnitt des Quants (oder, was dasselbe besagt, der quantenabsorbierende Querschnitt des Atoms) verhältnismäßig groß angenommen werden. Diese Eigenschaft teilt das Quant mit dem Elektron. Diese Analogie weist schon darauf hin, daß unsere Einschränkung: Austrittsarbeit $\ll h\nu$ eine sehr große Vereinfachung der Verhältnisse bedeutet, denn das Verhalten sehr schneller Elektronen ist nach klassischen Gesetzen einfach zu berechnen, während die selektive Absorption und Zerstreuung der Elektronen noch eine Fülle quantentheoretischer Probleme bietet.

Lichtrichtung emittiert wird, wenn man φ aus (16) einsetzt und die Differentiation nach ϑ ausführt. Wir finden:

$$\sin^2 \varphi = \frac{\sin^2 \vartheta}{1 - 2k \cos \vartheta + k^2}, \quad \cos \varphi = + \frac{\cos \vartheta - k}{\sqrt{1 - 2k \cos \vartheta + k^2}};$$

$$p'(\vartheta) d\vartheta = \text{const.} \cdot \frac{\sin \vartheta (1 - k \cos \vartheta)}{(1 - 2k \cos \vartheta + k^2)^{3/2}} d\vartheta.$$

Das Doppelvorzeichen ist damit bedeutungslos geworden, da $p'(\vartheta)$ jedenfalls positiv sein muß. Nunmehr ergibt sich durch Division mit $2\pi \sin \vartheta$ die Wahrscheinlichkeit $p(\vartheta) d\Omega$, daß ein Elektron in das Raumwinkelement $d\Omega$ hinein emittiert wird, dessen Achse um den Winkel ϑ gegen die Lichtrichtung geneigt ist. ($p(\vartheta)$ ist somit die Größe, welche bei gleichmäßiger Richtungsverteilung der Elektronen konstant wäre):

$$p(\vartheta) d\Omega = \text{const.} \cdot \frac{1 - k \cos \vartheta}{(1 - 2k \cos \vartheta + k^2)^{3/2}} d\Omega. \quad (17)$$

Diese Funktion ist in Fig. 3 für verschiedene Werte von k , also für verschiedene Frequenzen des einfallenden Lichtes zur Darstellung gebracht. Die Figur gibt demnach einen Achsenschnitt durch die

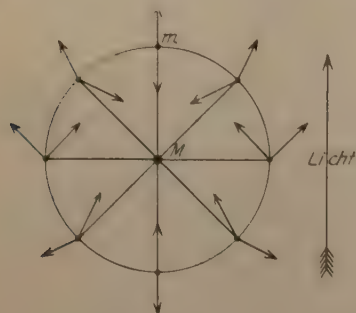


Fig. 2.

von einem kleinen Volumen des Körpers emittierte Elektronenschar; für jede Richtung ist die relative Zahl der ausgesandten Elektronen als Strecke aufgetragen. Man erkennt eine mit zunehmender Frequenz wachsende Asymmetrie der Elektronenemission. Wir berechnen das Verhältnis A der „Emergenzstrahlung“ ($\vartheta < \pi/2$) zur „Inzidenzstrahlung“ ($\vartheta > \pi/2$):

$$A = \int_0^{\pi/2} p'(\vartheta) d\vartheta : \int_{\pi/2}^{\pi} p'(\vartheta) d\vartheta = \frac{\sqrt{1+k^2} + k}{\sqrt{1+k^2} - k}. \quad (18)$$

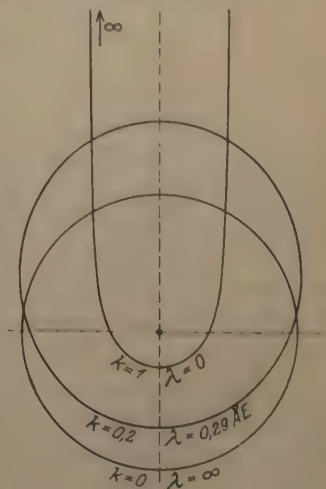


Fig. 3.

Dies Verhältnis hat also für unendlich lange Wellen ($k = 0$) den Wert 1, es ist keine Asymmetrie vorhanden; mit abnehmender Wellenlänge nimmt A zu, bis es für $k = 1$ (unendlich kleine Wellenlänge) seinen größten Wert

$$A_1 = 5,8...$$

erreicht.

Vergleich mit dem Experiment. Dieses Resultat deckt sich qualitativ vollkommen mit dem experimentellen Befund. Beim normalen Photoeffekt mit Ultraviolett besteht keine Asymmetrie der Emission bezüglich der Normalebene der Lichtstrahlen; die von einigen Autoren beobachtete Asymmetrie ist auf apparative Einflüsse zurückzuführen¹⁾. Bei Anwendung von Röntgenstrahlen wird die Asymmetrie merklich, und zwar finden einige Autoren eine (von anderen allerdings bestrittene) leichte Zunahme der Asymmetrie mit zunehmender Härte der Röntgenstrahlen. Die von Philpot²⁾ gemessene Asymmetrie der von verschiedenen charakteristischen Röntgenstrahlungen in Gold ausgelösten Elektronen ist in die folgende Tabelle eingetragen, gleich-

Charakteristische Strahlung von	k	$A_{\text{ber.}}$	$A_{\text{beob.}}$
Mo	0,130	1,30	1,11
Ag	0,145	1,34	1,13
Sn	0,156	1,37	1,16
Ba	0,174	1,42	1,21

zeitig mit den nach Gleichung (18) berechneten Werten. Bei der Berechnung wurde angenommen, daß nur die Linie K_α der benutzten charakteristischen Strahlung wirksam war. Die Größenordnung von A stimmt, ebenso der Grad der Abhängigkeit von der Härte. Daß die zahlenmäßige Übereinstimmung nicht besser ist, kann (abgesehen von den experimentellen Schwierigkeiten) auf verschiedene Umstände zurückgeführt werden: das Vorhandensein weicherer Komponenten in der benutzten Röntgenstrahlung, die Zerstreuung der erzeugten Kathodenstrahlen in der Goldfolie, die Eigengeschwindigkeit der Elektronen im Atom vor der Auslösung, endlich die Ablenkungen, welche die Elektronen bei ihrem Austritt noch durch das Feld des Mutteratoms erfahren. Alle diese Einflüsse bewirken eine Verringerung der Asymmetrie durch Verwischung der ursprünglichen Verteilung. Gehen wir zu den γ -Strahlen über, so finden wir hier eine sehr ausgeprägte

¹⁾ Vgl. hierüber Pohl und Pringsheim, Die lichtelektrischen Erscheinungen, S. 36. Braunschweig 1914.

²⁾ A. J. Philpot, Proc. Phys. Soc. **26**, 131, 1914; dort weitere Literatur.

Asymmetrie der an leichtatomigen Substanzen ausgelösten β -Strahlung, welche auch von der Härte der γ -Strahlen in dem von der Theorie geforderten Sinne abhängt. Bragg¹⁾ findet mit weichen γ -Strahlen und Strahler aus Kohle:

$$A = \frac{2280}{170} = 13,4,$$

mit gehärteten γ -Strahlen sogar:

$$A = \frac{1150}{58} = 19,8.$$

Mit zunehmendem Atomgewicht des Strahlers wird die Asymmetrie geringer, um schließlich ganz zu verschwinden. Man könnte nun wieder daran denken, diese Materialabhängigkeit durch die oben angegebenen Sekundäreinflüsse zu erklären. Was die Zerstreuung der erzeugten β -Strahlen im Strahler selbst betrifft, so wächst diese stark mit zunehmendem Atomgewicht und wirkt damit ausgleichend auf die Richtungsverteilung, ein Argument, welches ebenfalls schon von Bragg geltend gemacht wurde. Indessen erscheint es doch nach neueren Untersuchungen von Kohlrausch und Schrödinger, daß dieser Einfluß der Zerstreuung nicht ausreichend ist, um den großen Unterschied im Verhalten leichter und schwerer Atome zu erklären. Hinzu kommt, daß beim Blei sogar eine Umkehrung der Asymmetrie beobachtet wurde²⁾. Eine noch geringere Rolle als die Zerstreuung dürften die beiden anderen, mit der verhältnismäßig größeren Austrittsarbeit zusammenhängenden Umstände spielen: Eigengeschwindigkeit und Ablenkung durch das Mutteratom, selbst wenn man berücksichtigt, daß es in der Hauptsache die innersten Atomelektronen sind, welche ausgelöst werden³⁾. Bedenklich erscheint auch, daß die oben angegebenen experimentellen Zahlenwerte für A weit oberhalb des theoretischen Maximalwertes $A_1 = 5,8$ liegen; für eine Erklärung dieser Abweichung ist in den bisherigen Überlegungen kein Platz. Abgesehen von diesen zahlenmäßigen Unstimmigkeiten ist immerhin die Leistungsfähigkeit unseres einfachen Ansatzes bemerkenswert.

3. Das Quant mit Drehimpuls. Läßt man einen Drehimpuls des Quants um seinen Schwerpunkt zu, so ist natürlich breiter Raum

¹⁾ Bragg, Phil. Mag. **15**, 663, 1908. Es ist bemerkenswert, daß Bragg bereits in dieser starken Asymmetrie eine Stütze für seine Anschauung erblickte, daß die γ -Strahlen korpuskularer Natur sind, wenn auch auf Grund primitiverer Vorstellungen über den Auflösungsprozeß.

²⁾ Kohlrausch u. Schrödinger, Wien. Ber. **123** [2a], Juli 1914; Prellinger, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **2**, 40, 1921.

³⁾ L. Meitner, ZS. f. Phys. **9**, 139, 1922.

für neue Hypothesen gewonnen; indessen hätte es wenig Sinn, alle sich ergebenden Möglichkeiten zu erörtern, bevor nicht ein festerer Rückhalt an experimentellen Ergebnissen geschaffen ist. Wir beschränken uns deshalb darauf, zur Illustration den einfachsten derartigen Fall durchzuführen, daß nämlich die Achse des Drehimpulses in die Fortschreitungsrichtung des Quants fällt. Der Drehimpuls p habe also die Komponenten

$$p \frac{\alpha}{c}, \quad p \frac{\beta}{c}, \quad p \frac{\gamma}{c}.$$

Die einfache Annahme, daß der Wirkungsdurchmesser des Quants klein gegen den Atomradius ist, behalten wir bei, da sie sich im vorigen bewährt hat. Wir nehmen also an, daß der Quantenschwerpunkt das Elektron trifft und setzen wieder in Gleichung (2):

$$a = r, \quad b = d = 0.$$

Dann lautet die der Gleichung (6) entsprechende Gleichung für die x -Komponente des Drehimpulses:

$$0 = \mu \xi + p \frac{\alpha}{c},$$

d. h. wegen $\xi = 0$ auch

$$\alpha = 0, \quad \varphi = \frac{\pi}{2},$$

der Lichtstrahl muß senkrecht zum Radiusvektor des Atoms gerichtet sein. Indem wir wieder die Eigengeschwindigkeit ωr des Elektrons unterdrücken, können wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit

$$\beta = 0, \quad \gamma = c$$

setzen. Der Ausdruck (14) für w bleibt erhalten, und für den Winkel ϑ zwischen Emissionsrichtung und Lichtstrahl ergibt sich einfach:

$$\cos \vartheta = \frac{w}{q} = k,$$

alle Elektronen werden unter dem gleichen Winkel gegen die Lichtstrahlenrichtung emittiert. Dieser Winkel ist für langwellige Strahlung ($k \ll 1$) nahe 90° , für sehr kurzwellige (k nahe $= 1$) sehr klein. Für die K_α -Strahlung von Eisen ergibt er sich beispielsweise zu $85,5^\circ$, für Ba- K_α -Strahlung zu $80,0^\circ$.

Läßt man kleine endliche Werte von ξ zu, so werden auch kleine Abweichungen des Winkels φ von 90° möglich; dies ist schon deshalb erforderlich, damit die Absorption des Quants nicht an einen singulären Fall gebunden ist. Dann ergibt sich eine Verteilung der Emissionswinkel um den soeben berechneten ausgezeichneten Winkel herum.

Vergleich mit dem Experiment. Diese Betrachtungen scheinen zwar zu fordern, daß die in einer senkrecht zur Lichtstrahlenrichtung stehenden Platte ausgelösten Photoelektronen im wesentlichen alle nach der Austrittsseite emittiert werden, daß also die Inzidenzstrahlung verschwindet und $A = \infty$ wird; indessen ist zu beachten, daß selbst für eine nicht zu harte Röntgenstrahlung ϑ nur wenig kleiner als 90° ist, so daß schon durch die starke Zerstreuung in der Platte selbst eine nahe gleichmäßige Verteilung der Elektronen nach vorn und hinten eintreten muß. Dem entspricht die bisher gefundene geringe Asymmetrie der durch Röntgenstrahlen ausgelösten sekundären Kathodenstrahlen. Andererseits wird die sehr starke Asymmetrie, welche bei Auslösung mit harten γ -Strahlen auftritt, besser verständlich als im vorigen Abschnitt, da sich hierbei k schon merklich dem Grenzwerte 1 nähert.

Diese Betrachtungen mögen genügen, um einen Weg anzudeuten, aus dem Elementarvorgang der Elektronenemission auf die Struktur der Lichtquanten zu schließen. Wenn man nur zwischen den beiden hier erörterten Möglichkeiten die Wahl hätte, würde man sich nach dem bisher vorliegenden experimentellen Material wohl für die zweite entscheiden, nach welcher dem Lichtquant ein Drehimpuls zukommt. Doch ist es außerordentlich schwierig, den störenden Sekundäreinflüssen bei den bisherigen Messungen streng Rechnung zu tragen. Ein ausgezeichnetes Mittel, diese Einflüsse in hohem Grade auszuschalten und gleichzeitig nicht nur einen Integraleffekt wie die Asymmetrie, sondern die Richtungsverteilung im einzelnen zu untersuchen, stellen stereoskopische Bahnaufnahmen der Photoelektronen nach der Wilsonschen Nebelmethode dar. Derartige Versuche mit Röntgenstrahlen in Luft sind im Gange; die bisher erhaltenen Aufnahmen, von welchen eine vorhergehende Notiz ein Beispiel gibt¹⁾, lassen deutlich eine Bevorzugung eines gewissen, etwas unter 90° liegenden Emissionswinkels ϑ erkennen, wenn auch die Streuung um diesen Winkel herum erheblich ist. Eine Bevorzugung der Primärrichtung, wie sie die Fig. 3 darstellt, kann bereits als unwahrscheinlich angesehen werden. Dies würde im Sinne unserer Betrachtungen wieder auf ein rotierendes Quant hindeuten.

4. Bemerkungen zur Frage der Struktur der Lichtquanten. Man kann sich die Frage vorlegen, ob zwei Quanten, welche verschiedenen Frequenzen entsprechen, als prinzipiell gleichartig anzusehen sind, so daß ihre Verschiedenheit nur aus der Beobachtungsweise

¹⁾ W. Bothe, ZS. f. Phys. 16, 319, 1923, Fig. 4.

entspringt. Dies ist offenbar möglich, wenn sich das von einem ruhenden Zentrum ausgesandte Licht physikalisch nicht unterscheiden läßt von dem Licht gleicher Wellenlänge, welches ein bewegtes Zentrum nach dem Dopplerprinzip emittiert. Als Unterscheidungsmerkmale sind, abgesehen vom Polarisationszustand, bisher nur bekannt die Energie E des Quants, wie sie sich im Photoeffekt äußert, und die Schwingungszahl ν . Es ist also zu untersuchen, ob in der für ein bestimmtes Quant geltenden Beziehung $E = h\nu$ der Faktor h in zwei relativ zueinander bewegten Koordinatensystemen K und K' den gleichen Wert hat. Wir entscheiden dies durch einen einfachen Grenzübergang, indem wir zunächst ein gewöhnliches materielles Gebilde von der Ruheenergie E_0 betrachten, welches in K und K' die Geschwindigkeitskomponenten (uv) bzw. $(u'v')$ in der gemeinsamen (xy) -Ebene besitzt. Längs der gemeinsamen x -Achse bewege sich K in K' mit der Geschwindigkeit q . Dann ist nach dem Additionstheorem der Geschwindigkeiten:

$$u' = \frac{u + q}{1 + \frac{qu}{c^2}}, \quad v' = \frac{v \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}{1 + \frac{qu}{c^2}}.$$

Die Energie unseres materiellen Gebildes ist in den beiden Systemen:

$$E = \frac{E_0}{\sqrt{1 - \frac{u^2 + v^2}{c^2}}} \quad \text{bzw.} \quad E' = \frac{E_0}{\sqrt{1 - \frac{u'^2 + v'^2}{c^2}}}. \quad (19)$$

Führen wir noch den Winkel ϑ ein, welchen die Bewegungsrichtung unseres Gebildes in K mit der x -Achse bildet:

$$u = r \cos \vartheta, \quad v = r \sin \vartheta,$$

und setzen die obigen Werte u' und v' in den Ausdruck für E' ein, so finden wir leicht nach Fortheben eines Faktors $\sqrt{1 - r^2/c^2}$:

$$\frac{E'}{E} = \frac{1 + \frac{qr}{c^2} \cos \vartheta}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}.$$

Gehen wir nun mit $r = c$ zur Grenze über, so steht rechts der exakte Ausdruck für das Verhältnis der Schwingungszahlen in beiden Systemen, wie es sich nach dem Dopplerprinzip für einen in der Bewegungsrichtung unseres Gebildes sich fortpflanzenden Lichtstrahl ergibt:

$$\frac{E'}{E} = \frac{\nu'}{\nu},$$

womit die Invarianz von h in bezug auf die Lorentztransformation erwiesen ist. Hiernach liegt also vorläufig kein Grund vor, zwei Quanten, welche zu verschiedenfarbigem Licht gehören, als etwas prinzipiell Verschiedenartiges anzusehen, sie unterscheiden sich nur durch ihre kinetische Energie (abgesehen vielleicht von dem Polarisationszustand). Der Bereich der möglichen, von ruhenden Molekeln ausgesandten Wellenlängen kann in strengem Sinne als kontinuierlich angesehen werden¹⁾.

Nebenbei sei bemerkt, daß sich durch einfache Umkehrung dieser Schlußweise, indem man die Invarianz des Planckschen Wirkungsquantums postuliert, eine Herleitung des Dopplerprinzips ergibt, welche insofern von bemerkenswerter Allgemeinheit ist, als sie überhaupt nicht von der Wellenvorstellung Gebrauch macht, und auch nicht [wie die interessante Herleitung Schrödingers²⁾] den Emissionsvorgang heranzieht.

Außer der Schwingungszahl ν läßt sich noch eine Reihe weiterer Größen anführen, welche bei der Transformation auf ein anderes Bezugssystem der Energie proportional bleiben. Angenommen z. B., das Quant besäße in sich eine Rotationsfrequenz ω bzw. ω' , so gelten die Gleichungen (19) auch mit ω und ω' statt E und E' . Hieraus folgt aber wie oben, daß sich die Rotationsfrequenz ebenfalls nach dem Schema des Dopplerprinzips transformiert. Es stünde daher von dieser Seite aus nichts im Wege, die interferometrisch gemessene Frequenz $2\pi\nu$ als Rotationsfrequenz ω der Quanten zu deuten. Schließlich sind noch alle longitudinalen Dimensionen (l) des Quants vermöge der Formel für die Lorentzkontraktion:

$$l = l_0 \sqrt{1 - \frac{u^2 + v^2}{c^2}}$$

umgekehrt proportional der Energie E und damit der Schwingungszahl ν . Wir haben nun oben gesehen, daß nach unserer Vorstellung eine Absorption des Quants nur eintreten kann, wenn die Verbindungsgerade von Kern und Elektron die Bahn des Quants schneidet; der Schnittpunkt muß offenbar, damit die Absorption endlich bleibt, innerhalb einer gewissen (longitudinalen) Entfernung vom Quantenschwerpunkt liegen. Diese Entfernung ist ebenfalls proportional $1/\nu$; daraus folgt, daß der Absorptionskoeffizient der Strahlung in irgend

¹⁾ Die Ruheenergie und damit die Ruhemasse des Lichtquants wäre hiernach unendlich klein. Diese Möglichkeit ist schon früher von Einstein angedeutet worden (Phys. ZS. 18, 126, 1917).

²⁾ E. Schrödinger, Phys. ZS. 23, 301, 1922.

einer Substanz mit zunehmender Schwingungszahl abnehmen muß, wie es in der Tat innerhalb des hier betrachteten Bereiches kurzer Wellen der Fall ist.

Schluß. Es sei zum Schluß nochmals hervorgehoben, daß den vorstehenden Betrachtungen keineswegs eine Unterschätzung der Schwierigkeiten zugrunde liegt, welche sich der Vereinigung der Lichtquantenhypothese mit der Wellentheorie entgegenstellen¹⁾. An der Existenz eines Wellenfeldes, welches sich nach den Maxwellschen Grundgleichungen ausbreitet, muß vorläufig noch festgehalten werden, und zwar auch in solchen Fällen, wo die einzelnen Emissionszentren als unabhängig voneinander anzusehen sind. Besonders überzeugend scheinen in dieser Beziehung die (anscheinend wenig bekannten) Versuche von Selényi²⁾ sowie solche von Schrödinger³⁾, welche beide die Interferenzfähigkeit des unter großem Winkel gegeneinander primär emittierten (nicht gebeugten) Lichtes erweisen. Vielleicht bietet die Annahme einige Aussichten, daß die klassische Elektrodynamik nur bezüglich des Ansatzes für die Energiedichte zu revidieren ist, z. B. in der Form, daß das Wellenfeld nur einen verschwindenden Bruchteil der gesamten emittierten Energie enthält und im wesentlichen nur als „Führungsfeld“ für den in den Lichtquanten konzentrierten Hauptteil der Energie fungiert⁴⁾. Natürlich wäre der Nachweis dafür erst noch zu erbringen, daß auf dieser Grundlage die Interferenz sich widerspruchsfrei, insbesondere ohne Verletzung des Impulssatzes darstellen läßt. Solchen Fragen kann erst nähergetreten werden, wenn es gelungen ist, die Lichtquantenvorstellung so weit durchzubilden, daß über Analogien und Unterschiede des Quants gegenüber gewöhnlicher Materie etwas ausgesagt werden kann; in diesem Sinne wollen die vorstehenden Betrachtungen aufgefaßt sein.

Charlottenburg, Juni 1923.

¹⁾ Vgl. H. A. Lorentz, Phys. ZS. **11**, 349, 1910.

²⁾ P. Selényi, Ann. d. Phys. **35**, 453, 1911.

³⁾ E. Schrödinger, Ebenda **61**, 69, 1920.

⁴⁾ Die „Energiedichte“ der klassischen Theorie wäre dann zu ersetzen durch die „Wahrscheinlichkeit, daß ein Volumenelement ein Quant enthält“.

Bemerkung zu einer Arbeit von A. Mallock:
On the Elasticity of Metals as affected by Temperature.

Von Clemens Schaefer in Marburg (Lahn).

(Eingegangen am 9. Juli 1923.)

Aus einer besonderen Veranlassung kam mir Bd. 95 der Proceedings der Royal Society, London 1919, in die Hand, in der sich auf S. 429 bis 437 die im Titel genannte Arbeit von Mallock findet. Dieselbe gibt mir Veranlassung zu folgenden Bemerkungen:

1. Herr Mallock sagt auf S. 429: „As regards the elastic constants themselves, there has been no systematic investigation of their temperature variation, though a few measures of the kind have been made in Switzerland and in America.“

Es war bisher in wissenschaftlichen Abhandlungen nicht üblich, die Arbeiten seiner Vorgänger in dieser summarisch-„geographischen“ Weise zu erwähnen. Üblich war vielmehr — und es ist wünschenswert, daß dies so bleibt — eine genaue Angabe der Verfasser mit Erscheinungsort und Datum ihrer Arbeiten. Welche Arbeiten Herr Mallock mit seiner Bemerkung „einige Messungen in der Schweiz und in Amerika“ bezeichnen wollte, ist mir unbekannt. Dagegen möchte ich ihn darauf aufmerksam machen, daß ich in den Jahren 1900 und 1901 in Deutschland eingehende systematische Untersuchungen über diesen Gegenstand gemacht habe, die an leicht zugänglicher Stelle¹⁾ veröffentlicht sind. Dort findet sich auch ein vollständiges Literaturverzeichnis, aus dem ich besonders eine Arbeit von Katzenelsohn hervorhebe, die im Helmholtz'schen Laboratorium im Jahre 1887 gemacht wurde, und in der bereits (für den Temperaturbereich von 0° bis 100°C) einige der von mir für den Temperaturbereich von 0° bis — 190°C erhaltenen Ergebnisse gefunden sind.

2. Herr Mallock kommt (S. 432) zu folgendem qualitativen Ergebnis: „It will be seen at a glance, that the more infusible metals are least affected by temperature and this suggests that there may be a relation between the melting point and the variation of the elastic constants“.

¹⁾ Cl. Schaefer, Verh. d. D. Phys. Ges. **2**, 122 ff., 1900; Ann. d. Phys. **5**, 220, 1901; **9**, 665, 1902.

Dies Ergebnis ist richtig, aber es findet sich bereits in den Arbeiten von Katzenelsohn und mir. Z. B. steht in der zweiten der unten zitierten Arbeiten von mir folgender Satz (S. 231): „Die Größe der Temperaturkoeffizienten der beiden Moduln ist wesentlich abhängig von der Größe des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und von der Schmelztemperatur. Je größer der Ausdehnungskoeffizient, je niedriger die Schmelztemperatur, desto größer der Temperaturkoeffizient.“

Ferner findet sich dort auch eine Figur, die den Zusammenhang zwischen Schmelztemperatur und Temperaturkoeffizient der Elastizitätsmoduln erläutert. Dieselbe Figur befindet sich auch bei Herrn Mallock auf S. 434.

3. Die quantitativen Ergebnisse Mallocks sind in der folgenden Tabelle mit den meinigen, die praktisch mit den von Katzenelsohn (für ein anderes Temperaturgebiet) erhaltenen übereinstimmen, zusammengestellt. Die zweite Kolumne enthält die Schmelztemperaturen, die dritte die prozentischen Änderungen des Elastizitätsmoduls für 100° Temperaturänderung nach Mallock (von mir aus Mallocks Angaben berechnet), die vierte endlich die von mir gefundenen Zahlen. Der

Material	Schmelz- temperatur ° C	Δ Mallock Proz.	Δ Schaefer Proz.	Material	Schmelz- temperatur ° C	Δ Mallock Proz.	Δ Schaefer Proz.
Pt	1765	1	0,73	Cu	1082	13	3,63
Pd	1542	1	1,98	Ag	970	13	7,65
Fe	1500	1	2,25	Al	645	16	21,32
Ni	1452	4	2,46	Zn	619	36,6	—
Au	1070	11	—	Pb	327	29	—

Parallelismus der Ergebnisse ist unverkennbar, anderseits aber auch, daß die Ergebnisse keineswegs zahlenmäßig identisch sind. Ich habe gar keinen Zweifel, daß die von Katzenelsohn und mir erhaltenen Zahlen der Wahrheit näher kommen, als die des Herrn Mallock, die eine rohe Annäherung darstellen. Ich kann also auch nicht anerkennen, daß die Versuchsergebnisse des Herrn Mallock irgend einen Fortschritt darstellen.

4. In meinen unten genannten Arbeiten ist außer dem Temperaturkoeffizienten des Elastizitätsmoduls auch derjenige des Torsionsmoduls bestimmt, es finden sich ferner Untersuchungen über die Abhängigkeit der elastischen Nachwirkung von der Temperatur, über den Zusammenhang der Temperaturkoeffizienten mit dem Ausdehnungskoeffizienten,

sowie schließlich der Nachweis, daß die genannten Temperaturkoeffizienten periodische Funktionen des Atomgewichtes sind.

Herr Mallock stellt am Schlusse seiner Arbeit weitere Untersuchungen in Aussicht. In Anbetracht der oben wiedergegebenen Ergebnisse dürfte es sich für ihn empfehlen, neben der schweizerischen und amerikanischen Literatur auch die deutsche zu Rate zu ziehen. Er hätte in derselben umfassendere und bessere Daten zu der von ihm behandelten Frage gefunden, als sie in seiner eigenen Arbeit enthalten sind.

Marburg, Physikalisches Institut der Universität, im Juli 1923.

Bemerkung zu der Arbeit:

Eine neue Interferenzerscheinung: Kurven gleicher Neigung an anisotropen planparallelen Platten.

Von **Clemens Schaefer** in Marburg (Lahn).

(Eingegangen am 9. Juli 1923.)

In der genannten Abhandlung¹⁾ habe ich in Gemeinschaft mit K. Fricke eine Interferenzerscheinung beschrieben und erklärt, die analog den Haidinger-Lummerschen Ringen ist, nur daß hier eine Modifikation und Verdopplung des Streifensystems durch die Doppelbrechung auftritt. Diese Erscheinung war von mir zufällig beobachtet worden und gab die Veranlassung zu der obigen Arbeit. Dazu habe ich mehrere Zuschriften erhalten, aus denen hervorgeht, daß die fragliche Erscheinung tatsächlich schon früher beobachtet worden ist.

1. Herr P. Selényi aus Budapest macht mich darauf aufmerksam, daß er in seiner Abhandlung: „Über Lichtzerstreuung im Raume Wienerscher Interferenzen und neue, diesen reziproke Interferenzerscheinungen“ (Math. u. naturw. Berichte aus Ungarn **27**, 76—117, 1909) schon darauf hingewiesen habe, daß die Doppelbrechung des Glimmers dahin wirken muß, daß bei den Haidingerschen Interferenzkurven zwei Systeme entstehen. In der Tat findet sich auf S. 107 und 109 der genannten Arbeit eine Anmerkung, in denen dieser Sachverhalt klar erkannt ist. Die Erscheinung ist jedoch nicht weiter untersucht worden, im Gegenteil hat Herr Selényi sie, wie er mir freundlicherweise schreibt, damals lediglich als eine Störung für seine speziellen Zwecke empfunden. Da der Titel der Selényischen Arbeit keinen Hinweis darauf gab, daß darin die fragliche Erscheinung bemerkt sein könne, ist das Übersehen der genannten Anmerkungen wohl begreiflich und entschuldbar.

2. Professor C. V. Raman (Kalkutta) teilt mir mit, daß Herr T. K. Chinmayanandam in den Proceedings der Royal Society London (A) **95**, 176, 1919 eine Abhandlung unter dem Titel veröffentlicht hat: „On Haidingers Rings in Mica“. Darin ist in der Tat die Erscheinung beobachtet und bis zu einem gewissen Grad theoretisch behandelt. Indessen finden sich im einzelnen folgende Unterschiede gegen unsere Abhandlung:

a) Herr Chinmayanandam hat die Erscheinung nur insoweit behandelt, als die Fernrohrachse senkrecht zur Platte steht; die Fein-

¹⁾ Cl. Schaefer u. K. Fricke, ZS. f. Phys. **14**, 253, 1923.

heiten, die man beobachtet, wenn die Strahlen streifend auffallen, werden dort nicht erwähnt und behandelt.

b) Die Theorie ist bei Herrn Chinmayanandam für ein Spaltungsblättchen von Glimmer, d. h. eine planparallele Platte aus einem zweiachsigen Kristall, die (angenähert) senkrecht zur Halbierungslinie der spitzen Bisectrix steht, behandelt; sie ist eine genäherte Theorie und, wie mir scheint, in ihrer Durchführung nicht ganz einwandfrei, worauf ich noch zurückkommen werde. Für den genannten Fall ergeben sich die angenäherten Gleichungen der beobachteten Kurven, übrigens nicht in allen Punkten in Übereinstimmung mit der Beobachtung, worauf Herr Chinmayanandam auch selbst hinweist. Die Theorie des Herrn Chinmayanandam erstreckt sich auch nur auf das Geometrische der Erscheinung und läßt die Intensitätsfrage der Ringsysteme ganz außer acht.

c) Auf der reproduzierten Photographie der genannten Abhandlung erkennt man kein doppeltes Interferenzsystem, das auf unseren Bildern sehr deutlich ist, sondern nur die (von mir als „moiréartig“ bezeichneten) Kurven minimaler Sichtbarkeit der Systeme, die dadurch entstehen, daß das Maximum einer Kurve des einen Systems auf das Minimum einer Kurve des anderen Systems fällt.

3. Im Anschluß an die Arbeit von Chinmayanandam hat schließlich im Jahre 1922, also nur kurz vor unserer Publikation, Herr P. N. Ghosh in den Proceedings of the Indian Society for the Cultivation of Science (7, S. 53) unter dem Titel: „Optical Notes; Fabry-Pérot Rings in Quartz“ zwei Photographien reproduziert, die die Erscheinung an einer halbdurchlässig versilberten, parallel zur optischen Achse geschnittenen Quarzplatte zeigen, einmal im natürlichen, einmal im polarisierten Lichte; im ersteren Falle muß man zwei Streifensysteme erhalten, die allerdings auf der Reproduktion kaum sichtbar sind. Das ist auch nicht wunderbar, da die Doppelbrechung des Quarzes im Vergleich zu der des Kalkspats, an dem wir die Erscheinung studierten, sehr klein ist.

Ich bedaure es natürlich sehr, daß diese beiden Arbeiten übersehen wurden; indessen sind beide Zeitschriften nicht in Marburg vorhanden und ein Hinweis auf die Arbeiten war mir nicht bekannt.

Aus dem Gesagten dürfte hervorgehen, daß zwar die Interferenzerscheinung als solche nicht neu ist, aber von uns unabhängig gefunden wurde, sowie daß die Bearbeitung der Erscheinung in unserer Arbeit zum Teil nach anderer Richtung geht, zum Teil nach anderer Methode vorgenommen wurde. Daher ergänzen sich die sämtlichen Arbeiten gegenseitig aufs beste.

Marburg, Physikalisches Institut der Universität, im Juli 1923.

Die γ -Strahlen von Uran X und ihre Zuordnung zu Uran X_1 und Uran X_2 .

Von **Otto Hahn** und **Lise Meitner** in Berlin-Dahlem.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juli 1923.)

In einer vorangehenden Mitteilung hat der eine von uns¹⁾ gezeigt, daß die Analyse des β -Strahlspektrums von UX_1 notwendig zu der Annahme führt, daß UX_1 keine wirkliche Kern- γ -Strahlung emittiert, und daß die als γ -Strahlung gemessene Wellenstrahlung die charakteristische Röntgenstrahlung, vor allem die K -Strahlung des (mit Thorium isotopen) UX_1 -Atoms sein muß. Es schien nun von prinzipiellem Interesse, die Richtigkeit dieser Folgerung auf direktem, experimentellem Wege, unabhängig von den β -Strahlen, zu prüfen. Zu diesem Zweck wurden einerseits genaue Absorptionskurven der γ -Strahlen von UX ($UX_1 + UX_2$) aufgenommen und andererseits eine Zuteilung der einzelnen γ -Strahlgruppen auf die Produkte X_1 und X_2 versucht.

Da die Intensität der γ -Strahlen von UX sehr viel kleiner ist, auf gleiche β -Strahlenaktivität bezogen, als bei anderen β -strahlenden Substanzen, so mußten sehr starke Präparate zu den Messungen verwendet werden. Zur Herstellung solcher Präparate müssen viele Kilogramm Urannitrat verarbeitet werden; und als diese recht mühsame Arbeit für die Untersuchungen über das Uran $Z^2)$ ausgeführt wurde, bot sich die Gelegenheit, das UX auch für die oben genannten Zwecke zu verwerten.

Die Präparate wurden in dünner Schicht entweder auf Aluminiumfolien aufgestrichen oder als fein verteilte Niederschläge direkt auf dem ausgebreiteten Filter gemessen.

Das Elektroskop war der übliche Typ der β -Strahlenelektroskope, 17 cm hoch und 13 cm innerer Durchmesser. Die Wandungen bestanden aus Messing, in den Boden war in einer Öffnung von 9,5 cm eine Aluminiumfolie von 0,05 mm Dicke eingelassen. Der Abstand des Präparats vom Boden des Elektroskops betrug in den meisten Fällen 3 cm. Als absorbierende Folien dienten Bleibleche wechselnder, aber genau bestimmter Dicke. Die Fig. 1 zeigt eine der so gewonnenen Absorptionskurven, die bis zu 40 mm Blei aufgenommen wurden. Der

¹⁾ L. Meitner, ZS. f. Phys. **17**, 54, 1923.

²⁾ O. Hahn, ZS. f. phys. Chem. **103**, 461—480, 1923.

Abstand des Präparats vom Boden der Ionisierungskammer betrug in diesem Falle 5 cm.

Der erste Punkt der Kurve wurde durch 0,5 mm Blei gemessen, wobei noch ein beträchtlicher Teil der durchgegangenen Strahlung von der β -Strahlung herrührt. Kurve *a* gibt die direkt gefundene Absorptionskurve wieder. Man sieht, daß von etwa 18 mm Bleidicke ab der Verlauf der Intensitätsabnahme exponentiell mit einer Halbwertsdicke von 9,6 mm Blei erfolgt. Dieser Wert ist in guter Über-

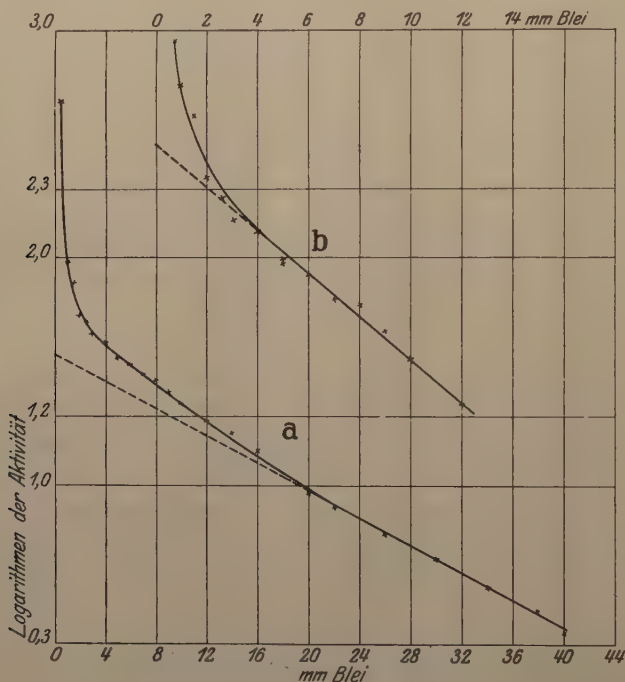


Fig. 1.

einstimmung mit Angaben von F. Soddy und A. Russell¹⁾ für die härteste γ -Strahlung von UX. Der entsprechende Absorptionskoeffizient beträgt $\mu = 0,72 \text{ cm}^{-1}$ und $\mu/\rho = 0,064$. Extrapoliert man diese Kurve bis zum Nullpunkt zurück, so ergibt sich für die gemessenen Werte durch Abzug dieser harten γ -Strahlung die Beteiligung der weicheren. Kurve *b* zeigt das so erhaltene Resultat. Der Abfall dieser Kurve erfolgt von 3 mm Blei ab wieder nach einem Exponentialgesetz mit einer Halbwertsdicke von 3,0 mm. Da es sich hier um

¹⁾ F. Soddy und A. Russell, Phil. Mag. (6) 18, 620—649, 1909.

Differenzwerte wenig voneinander verschiedener Größen handelt, sind die Punkte begreiflicherweise etwas um die gerade Linie gestreut. Es kann aber kein Zweifel bestehen, daß hier eine γ -Strahlung mit der Halbwertsdicke von 3 mm Blei vorliegt, der also ein Absorptionskoeffizient $\mu = 2,3 \text{ cm}^{-1}$ und $\mu/\rho = 0,2$ angehört. Die Kurve *b* läßt aber außerdem deutlich erkennen, daß eine noch weichere Strahlung vorhanden ist. Um diese genauer festzulegen, wurde eine neue Absorptionskurve aufgenommen, bei der der anfängliche Verlauf in dünnen

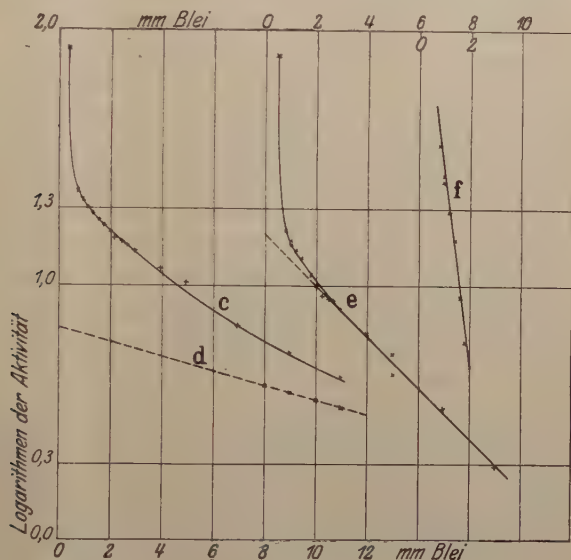


Fig. 2.

Bleichichten durchgemessen wurde. Es hat sich dabei herausgestellt, daß der Anteil der weichen Strahlen merklich begünstigt wurde, wenn man mit dem Präparat näher an das Elektroskop heranging. Natürlich konnte man dann nicht die Kurven bis zu so dicken Schichten aufnehmen wie vorher.

Fig. 2 gibt die Resultate einer solchen Versuchsreihe wieder. Die Messungen wurden bis zu 11 mm Blei ausgeführt, wobei aber zwischen 0,5 und 3 mm Blei absorbierende Bleifolien von nur 0,2 mm Dicke verwendet wurden. Da die Folien etwas ungleich waren, wurde die Dicke für jede einzelne sorgfältig bestimmt.

Die Kurve *c* der Figur stellt die direkt erhaltenen Absorptionsmessungen dar. Um aus dieser Kurve auf die weichste Strahlung schließen zu können, mußten die beiden γ -Strahlengruppen von 9,6

und 3,0 mm Halbwertsdicke in Abzug gebracht werden. Dabei ergab sich aber die Schwierigkeit, daß die Kurve aus den oben angeführten Gründen nicht bis zu so großen Dicken aufgenommen worden war, daß ihr Endverlauf nur mehr der härtesten Strahlung von 9,6 mm Halbwertsdicke entsprochen hätte. Bei 11 mm Bleidicke ist nämlich noch ein erheblicher Teil der γ -Strahlung von 3,0 mm Halbwertsdicke wirksam, und um zunächst die härteste γ -Strahlung abziehen zu können, mußte festgestellt werden, wie sie sich bei 11 mm Bleidicke an der Intensität beteiligt. Da für die Kurve *c* der Fig. 2 das Präparat, wie erwähnt, näher am Elektroskop war, wie bei den der Fig. 1 zugrunde liegenden Versuchen, konnte das Intensitätsverhältnis der beiden γ -Strahlengruppen nicht direkt aus der Kurve *a* abgelesen werden, da ja bei geringerer Entfernung vom Elektroskop das Intensitätsverhältnis sich zugunsten der weniger durchdringenden Strahlung verschiebt. Dagegen sind die Halbwertsdicken unabhängig von der Stellung des Präparats. Wenn man daher aus der Kurve *a* der Fig. 1 diejenige Stelle aufsucht, wo die Intensitätsabnahme durch 1 mm Blei die gleiche ist wie zwischen 10 und 11 mm der Kurve *c*, so muß auch das Intensitätsverhältnis der beiden Strahlengruppen für die beiden Kurvenstellen das gleiche sein. Auf diese Weise kann man aus der ersten Kurve das Intensitätsverhältnis der beiden Gruppen für die Kurve *c* ablesen und damit auch die absolute Intensität der harten γ -Strahlung von 9,6 mm Halbwertsdicke, auf die es ja zunächst ankommt, bestimmen. Natürlich wurde diese Bestimmung nicht nur für einen Punkt, sondern für eine Reihe von Punkten der Kurve *c* ausgeführt; die so erhaltenen Intensitäten für verschiedene Bleidicken der Kurve *c* sind in der Kurve *d* dargestellt. Die Kurve stellt eine gerade Linie dar, deren Neigung sehr genau der Halbwertsdicke von 9,6 mm Blei entspricht, ein Beweis, daß sie die zugehörige harte γ -Strahlung richtig wiedergibt. Die harte γ -Strahlung wurde nun wieder nach der Bleidicke Null extrapoliert und in entsprechender Weise von der Kurve *c* in Abzug gebracht.

Die so erhaltenen Werte zeigt die Kurve *e*. Sie entspricht in ihrem Verlauf völlig der Kurve *b* der Fig. 1. Von 3 mm ab erfolgt die Intensitätsabnahme wieder exponentiell mit einer Halbwertsdicke von 3 mm. Durch Abzug der zugehörigen Strahlung konnte nun die noch vorhandene weichere Strahlung erhalten werden, die in Kurve *f* wiedergegeben ist. Die Absorption erfolgt zur Hälfte in 0,36 mm Blei, entsprechend einem $\mu = 19,2 \text{ cm}^{-1}$, und $\mu/\rho = 1,70$.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen μ - bzw. μ/ρ -Werte und die Halbwertsdicken zusammengestellt. Dabei stellen die μ - und

μ/ρ -Werte im wesentlichen die wahren Absorptionskoeffizienten dar, da bei der verwendeten Versuchsanordnung die gestreuten Strahlen zum großen Teil mitgemessen werden; andererseits bedingen allerdings die schrägen Strahlen eine gewisse Vergrößerung von μ/ρ .

Tabelle 1.

Konstanten der beobachteten γ -Strahlen von $UX_1 + UX_2$ in Blei.

γ -Gruppe	$\mu \text{ cm}^{-1}$	μ/ρ	Halbwertsdicke in mm
1.	0,72	0,06	9,6
2.	2,3	0,2	3,0
3.	19,2	1,7	0,86

Noch weichere γ -Strahlen konnten wir, da die Versuche nicht im Magnetfeld gemacht wurden, die β -Strahlen also nicht ausgeschaltet waren, nicht nachweisen. Für die weichste von uns gemessene Strahlung kann man eine Abschätzung der Wellenlänge λ aus dem gefundenen μ/ρ -Wert vornehmen. Durch Untersuchungen an Röntgenstrahlen ist von verschiedenen Forschern¹⁾ innerhalb beträchtlicher Wellenlängenbereiche die Beziehung $\mu/\rho = A\lambda^3 + B$ bestätigt worden, wobei A eine von der Kernladung der absorbierenden Substanz abhängige Konstante ist und B die Streuung σ/ρ pro Masseneinheit bezeichnet.

Die absoluten Werte von A und B weichen bei den verschiedenen Verfassern für die verschiedenen Substanzen etwas voneinander ab. Wir wollen hier die neuesten von K. A. Wingardh angegebenen Größen verwenden. Danach gilt für Blei als absorbierende Substanz die Gleichung

$$(\mu/\rho)_{\text{Pb}} = 471 \lambda^3 + 0,82,$$

wobei 0,82 die von der Streuung herrührende Absorption bedeutet. Da bei unseren Versuchen die gestreuten Strahlen zum großen Teil mitgemessen wurden, müßte für die Streuung ein kleinerer Wert eingesetzt werden. Berechnet man also die Wellenlänge λ aus der obigen Gleichung für den von uns gefundenen μ/ρ -Wert und setzt einmal die Streuung gleich Null und einmal mit ihrem vollen Wert von 0,82 ein, so muß die wirkliche Wellenlänge zwischen den so erhaltenen Grenzwerten liegen. Diese beiden Grenzwerte ergeben sich aus den Gleichungen

$$1,70 = 471 \lambda^3$$

bzw. $1,70 = 471 \lambda^3 + 0,82$

¹⁾ Hull und Rice, Phys. Rev. 8, 326, 1916; F. K. Richtmyer, ebenda 18, 13, 1921; K. A. Wingardh, Lund 1923.

zu $\lambda_1 = 1,53 \cdot 10^{-9}$ cm bzw. $\lambda_2 = 1,24 \cdot 10^{-9}$ cm. Die Wellenlänge der in Frage stehenden γ -Strahlung muß also zwischen $1,5$ und $1,2 \cdot 10^{-9}$ cm liegen. Allerdings muß hier berücksichtigt werden, daß diese Strahlung sehr nahe der K -Anregungsgrenze für Blei liegt und daher bei ihrer Absorption in Blei die Blei- K -Strahlung stark erregt wird. Daher ist es eigentlich nicht gestattet, für die Berechnung der Wellenlänge die Wingardhschen Konstanten zu verwenden, da diese nur für die langwellige Seite der Absorptionsgrenze gelten. Es liegt aber von Hull und Rice¹⁾ eine direkte Messung des μ/ρ -Wertes in Blei für $\lambda = 1,22 \cdot 10^{-9}$ cm, also für die kurzwellige Seite der K -Kante vor. Der erhaltene Wert von μ/ρ , der wieder Absorption und Streuung umfaßt, beträgt 3,00. Berücksichtigt man, daß bei unseren Messungen sowohl die gestreute als auch die in Blei erregte Fluoreszenzstrahlung zur Wirksamkeit kamen, die beide eine Verringerung des μ/ρ -Wertes hervorrufen, und daß die β -Strahlenuntersuchungen an UX_1 notwendig auf das Vorhandensein der charakteristischen K -Strahlung des Thoriums ($\lambda_{K\alpha_1}^{Th} = 1,328 \cdot 10^{-9}$ cm) geführt haben²⁾, so besteht wohl kein Zweifel, daß die γ -Strahlung von $(\mu/\rho)_{Pb} = 1,7$ der K -Strahlung des UX_1 entspricht. Einen Beweis dafür bietet auch eine Arbeit von Richardson³⁾, der eine Analyse der γ -Strahlen von $UX_1 + UX_2$ in Aluminium vorgenommen hat. Richardson arbeitet im Magnetfeld, schließt also die β -Strahlen aus und erhält drei Gruppen von γ -Strahlen mit den Absorptionskoeffizienten $\mu = 24, 0,7$ und $0,14 \text{ cm}^{-1}$. Die letzte Strahlengruppe hat er, da er seine Kurven nur bis 5 cm Dicke Aluminium aufnehmen konnte, nicht direkt gemessen, sondern aus der erwähnten Arbeit von Soddy und Russell übernommen, wobei er voraussetzt, daß diese Strahlung von rund 5 cm Aluminium Halbwertsdicke die durchdringendste γ -Strahlung des UX darstellt. Die weichste Gruppe von $\mu = 24 \text{ cm}^{-1}$ konnten wir bei unseren Versuchen wegen der Störung durch die β -Strahlung nicht finden. Es ist kein Zweifel, daß sie der L -Strahlung des UX_1 entspricht, wie auch schon H. Richardson angenommen hat. Legt man der von Wingardh für Aluminium angegebenen Gleichung

$$\mu/\rho = 15,3 \lambda^3 + 0,13$$

den Wert $\mu = 24$ zugrunde, so berechnet sich daraus $\lambda = 8,3 \cdot 10^{-9}$ cm, während die L -Serie des Thoriums zwischen $\lambda = 9,65$ und $\lambda = 7,63 \cdot 10^{-9}$ cm liegt. Daß die L -Strahlung des UX_1 erregt werden muß,

¹⁾ l. c.

²⁾ L. Meitner, l. c.

³⁾ Phil. Mag. (6) 27, 252—256, 1914.

folgt auch notwendig aus der Tatsache, daß im β -Strahlenspektrum eine Linie vorhanden ist, die herausgeworfenen L -Elektronen entspricht.

Die Heranziehung der Wingardhschen Gleichung für Aluminium zeigt auch, daß die zweite Strahlengruppe $\mu = 0,70$ die K -Strahlung des UX_1 ist. Sie entspricht also unserer Gruppe von $\mu = 19,2$ in Blei und stützt so die von uns für diese Gruppe gezogenen Folgerungen.

Was die dritte Gruppe von $\mu = 0,14$ betrifft, so scheint uns die Annahme von Richardson irrtümlich, daß diese Gruppe die durchdringendste γ -Strahlung des UX_2 sei. Sowohl Soddy und Russell als auch wir haben gefunden, daß die durchdringendsten γ -Strahlen des UX in Blei eine Halbwertsdicke von 9,6 mm besitzen. Da wir außerdem eine Strahlung von 3,0 mm Halbwertsdicke sicher gestellt haben, so halten wir es für wahrscheinlicher, daß diese letztere Strahlung der Richardsonschen härtesten Strahlung entspricht. Die durchdringendste Strahlung von 9,6 mm Blei Halbwertsdicke, deren Halbwertsdicke in Aluminium natürlich sehr groß sein muß, konnte Richardson bei seinen Versuchen, die sich nur bis 5 cm Aluminium erstreckten, nicht nachweisen, besonders da durch die geringen Dimensionen seines Meßapparates die durchdringenden Strahlen nur sehr wenig ausgenutzt wurden.

Zusammenfassend läßt sich also aus den Resultaten von Richardson und den unsrigen sagen, daß beim $U(X_1 + X_2)$ vier γ -Strahlengruppen vorhanden sind, von denen die beiden weichsten die L - und K -Strahlung des UX_1 darstellen.

Um nun zu beweisen, daß UX_1 wirklich nur diese γ -Strahlen besitzt und die beiden harten Gruppen dem UX_2 angehören, haben wir einige Versuche unternommen, die γ -Strahlen des UX_2 getrennt von UX_1 zur Messung zu bringen.

Diese Versuche sind recht schwierig, einerseits wegen der sehr geringen Intensität der γ -Strahlen des UX überhaupt, andererseits wegen der außerordentlichen Kurzlebigkeit des UX_2 , das abgetrennt vom UX_1 bereits nach 1,15 Minuten zur Hälfte zerfallen ist. Es kam daher darauf an, aus starken UX -Präparaten das UX_2 möglichst rasch abzutrennen und zur Messung zu bringen.

Zu diesem Zweck wurden 40 kg Uranylнитrat, für deren leihweise Überlassung wir den chemischen Fabriken E. de Haën in Seelze bei Hannover und der Firma Schering in Berlin zu großem Dank verpflichtet sind, auf Uran X verarbeitet. Die Konzentration des UX an Bruchteilen von Milligrammen Substanz geschah nach der in einer

früheren Mitteilung beschriebenen Methode¹⁾, die Trennung des UX_2 vom UX_1 erfolgte durch Schütteln der salzsauren Lösung des UX mit Tantalsäure. Wie wir früher nachgewiesen haben²⁾, kann man auf diese Weise das UX_2 schnell und einfach in großem Überschuß gegen UX_1 erhalten. Um das UX_1 möglichst in Lösung zu halten, wurde der UX -Lösung 1 mg eines Thorsalzes hinzugefügt, das als Isotop des UX_1 dessen Adsorption an der Tantalsäure herabdrückt. Arbeitet man dabei außerdem noch in ziemlich stark saurer Lösung, so fällt es leicht, UX_2 -Präparate zu gewinnen, die über 99 Proz. rein sind. Allerdings sind dann die Ausbeuten gering. In verdünnterer Säure sind die Ausbeuten wesentlich besser, das UX_2 ist dann aber mit einigen Prozenten UX_1 verunreinigt.

Bei unseren Versuchen war das Vorhandensein von etwas UX_1 nicht nur nicht störend, sondern sogar notwendig. Das Prinzip der Untersuchung war nämlich folgendes.

Das abgetrennte UX_2 wurde in zwei Teile geteilt, einen ganz kleinen für β -Strahlenmessungen und den Hauptteil für die γ -Strahlenmessung. Die Untersuchung der β -Strahlen erfolgte durch so viel Aluminium, daß die (wenig durchdringenden) β -Strahlen des etwa vorhandenen UX_1 nicht mitgemessen wurden. Durch eine Aufnahme der Abklingung des Präparats konnte man daher ohne weiteres bestimmen, wie rein das abgetrennte UX_2 war. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde ist das überschüssige UX_2 zerfallen und nur noch das mit UX_1 im Gleichgewicht befindliche UX_2 vorhanden, das also ein Maß für das mitausgeschiedene UX_1 bietet. Aus dem Verhältnis dieser Restaktivität zu der auf die Zeit Null extrapolierten Aktivität des UX_2 ergibt sich, wieviel UX_2 im Überschuß und wieviel UX_1 im Gleichgewicht mit UX_2 ursprünglich vorhanden war. Die Messung der γ -Strahlen geschah gleichzeitig in der Weise, daß das Präparat mit so viel Blei bedeckt wurde, daß einerseits die β -Strahlen von UX_2 mit Sicherheit ausgeschlossen waren, andererseits die dem UX_1 angehörende charakteristische K -Strahlung noch mitgemessen wurde. Gehört nun zu UX_1 außer dieser charakteristischen Strahlung noch eine der beiden härteren Gruppen, so mußte diese eo ipso mitgemessen werden. Auch hier wurde durch Abklingungsmessungen der Prozentsatz des überschüssigen UX_2 zu dem übrigbleibenden UX_1 im Gleichgewicht mit UX_2 festgestellt. Hätte UX_1 gar keine γ -Strahlen, die durch die verwendeten Bleifolien hindurchgehen, so müßte der aus

¹⁾ O. Hahn, l. c.

²⁾ O. Hahn und L. Meitner, Phys. ZS. **14**, 758—759, 1913.

der γ -Messung berechnete Prozentsatz von UX_1 relativ zum ursprünglich vorhandenen überschüssigen UX_2 derselbe sein, wie er sich aus der β -Strahlenmessung ergab. Besitzt dagegen UX_1 γ -Strahlen, so verschiebt sich dadurch der gemessene Prozentsatz zugunsten des UX_1 , und aus der Größe dieser Verschiebung kann man die Beteiligung der γ -Strahlen von UX_1 im Verhältnis zur γ -Strahlung von UX_2 für die verwendete Bleidicke berechnen.

Wird diese Bestimmung der Beteiligung der γ -Strahlen von UX_1 und UX_2 bei verschiedenen Bleidicken ausgeführt, so erhält man auch Aufschluß über die Durchdringbarkeit der Strahlen, so daß man eine Zuordnung der einzelnen γ -Strahlengruppen vornehmen kann.

Bei der Durchführung der Versuche wurde nun folgendermaßen verfahren. Das UX wurde in 20 ccm etwa 1proz. Salzsäure unter Zusatz von 1 mg Thornitrat gelöst. Die Lösung wurde schwach erwärmt, 50 mg Tantalsäure zugesetzt und im verschlossenen Kölbchen 2 Minuten lang stark geschüttelt. Dann wurde der Inhalt des Kölbchens unter gelindem Saugen durch ein flaches Filterchen, das vorher mit Tantalsäure imprägniert worden war, abgenutscht. Das Durchlaufen der Flüssigkeit dauerte etwa 10 Sekunden. Die Mitte dieser Zeit wurde mit der Stoppuhr abgestoppt und galt als Nullpunkt. Das Filter wurde ausgewaschen, möglichst schnell auf einer vorher erhitzten Asbestplatte getrocknet, in die zwei für β - und γ -Messungen bestimmten Teile geteilt und zur Messung gebracht. Es gelang so, $1\frac{1}{2}$ Minuten nach erfolgter Abtrennung die ersten Messungen auszuführen.

Als absorbierende Bleifolien wurden Bleibleche von 0,85, 1,0 und 2,0 mm Dicke verwendet. Die γ -Strahlenwirkungen waren sehr schwach, so daß den Messungen nur qualitative Bedeutung zukommt. Wir haben deshalb eine Reihe von Versuchen bei gleichen Bleidicken ausgeführt, um zu brauchbaren Resultaten zu gelangen.

Im folgenden seien zur Illustration zwei Versuche mit 0,85 mm und 2,0 mm Blei angeführt.

a) 0,85 mm Bleidicke. Aus der zeitlichen Änderung der β -Strahlung ergab sich, daß 1,7 Proz. UX_1 (im Gleichgewicht mit UX_2) vorhanden waren. Die γ -Aktivität der 100 Proz. UX_2 , auf die Zeit Null extrapoliert, betrug 872 in willkürlichen Einheiten gemessen, die γ -Aktivität der übrigbleibenden 1,7 Proz. $UX_1 + UX_2$ ergab sich zu 33,1.

Bezeichnet man mit γ_1 die γ -Aktivität von 1 Proz. UX_1 , mit γ_2 die γ -Aktivität von 1 Proz. UX_2 , so ist also

$$\gamma_2 = 8,72, \quad 1,7 \cdot (\gamma_1 + \gamma_2) = 33,1,$$

daraus ergibt sich $\gamma_1 = 10,88 = 1,25 \gamma_2$, d. h. durch 0,85 mm Blei gemessen, ist die γ -Strahlung von UX_1 1,25 mal stärker als die von UX_2 .

b) 2,0 mm Bleidicke. Der Prozentsatz von UX_1 betrug nach der β -Strahlenmessung 1,27 Proz. Die γ -Aktivität von 100 Proz. UX_2 war 269, die der 1,27 Proz. $UX_1 + UX_2$ betrug 4,9. Daraus berechnet sich

$$\gamma_2 = 2,69, \quad \gamma_1 = 1,17 \quad \text{also} \quad \gamma_1 = 0,44 \gamma_2.$$

Durch 2,0 mm Blei gemessen, ist also der Anteil der γ -Strahlung von $UX_1 : UX_2$ etwa dreimal kleiner als durch 0,85 mm Blei.

Die einzelnen erhaltenen Werte schwankten bei den verschiedenen Versuchen recht beträchtlich, immer aber in der Weise, daß durch die Vermehrung der Bleidicke um 1 mm der Anteil der UX_1 - γ -Strahlung sehr stark herabgesetzt wurde. Es kann daher kein Zweifel darüber bestehen, daß dem UX_1 erstens eine weiche γ -Strahlung und nur eine weiche γ -Strahlung angehört, und daß die Gruppen mit 3,0 mm und 9,6 mm Blei Halbwertsdicke dem UX_2 zuzuordnen sind.

Zusammengenommen mit den Resultaten der Absorptionsmessungen und der β -Strahlenanalyse ergibt sich hieraus, daß UX_1 keine Kern- γ -Strahlung, sondern nur die (durch die primäre β -Strahlung angeregte) charakteristische K - und L -Strahlung besitzt und die beiden Gruppen typischer γ -Strahlen vom UX_2 herrühren. Die folgende Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Zuordnung und Konstanten der γ -Strahlen von $UX_1 + UX_2$.

Tabelle 2.

γ -Strahlen von	Ursprung	Halbwertsdicke in		μ/Q in		Beobachter
		Al cm	Pb cm	Al	Pb	
UX_1	K -Niveau	0,99	0,086	0,26	1,70	{ Richardson; Hahn u. Meitner
UX_1	L -Niveau	0,029	—	8,9	—	
UX_2	Kern	—	0,96	—	0,06	{ Soddy u. Russell; Hahn u. Meitner
UX_2	Kern	4,9	0,30	0,052	0,2	

Zusammenfassung.

1. Durch Aufnahme der γ -Strahlenabsorptionskurven in Blei von $UX_1 + UX_2$ wurden drei Gruppen von γ -Strahlen nachgewiesen und in ihren Konstanten bestimmt. Es wurde gezeigt, daß die mittlere

dieser Gruppen einer von Soddy und Russell in Aluminium gemessenen entspricht, die H. Richardson irrtümlich für die durchdringendste Gruppe von UX erklärt hat.

2. Mittels einer geeignet durchgeführten Trennungsmethode gelang es, eine Zuordnung der γ -Strahlengruppen auf die einzelnen Glieder von UX_1 und UX_2 vorzunehmen.

3. Es ergab sich, daß das UX_1 keine Kern- γ -Strahlung, sondern nur die charakteristische Röntgenstrahlung (K - und L -Strahlung) emittiert, in Übereinstimmung mit den aus der β -Strahlenanalyse von L. Meitner gezogenen Folgerungen.

4. Die beiden Gruppen von Kern- γ -Strahlen gehören dem UX_2 an.

Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Juli 1923.

Über die Rotverschiebung in der de Sitterschen Welt.

Von **Kornel Lanczos** in Freiburg i. B.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juni 1923.)

Ein vor kurzem erschienenenes Referat des Herrn v. Laue über ein Werk von Eddington¹⁾ hat mir die Veranlassung gegeben, die im Titel angedeutete Frage einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Herr v. Laue ist der Ansicht, daß die örtliche Veränderlichkeit der Lichtgeschwindigkeit in der de Sitterschen Welt die Veranlassung zu einer Rotverschiebung gibt — diese Veränderlichkeit wird ihrerseits wieder als Gravitationswirkung des von Einstein, Weyl, de Sitter am Äquator der Welt angenommenen un erreichbaren Massenhorizontes aufgefaßt. Je näher wir an den Äquator heraustrücken, um so größer wird die Massenwirkung und die durch sie bedingte Rotverschiebung. Darum nimmt ein Beobachter eine Rotverschiebung gegenüber seinen eigenen Linien wahr, wenn das Licht von niedrigeren Breitengraden kommt, dagegen eine Violettverschiebung, wenn die Lichtquelle sich auf höheren Breitengraden befindet. Eddington behauptet demgegenüber eine Rotverschiebung auch für die Vertauschung von Beobachtungsort und Lichtquelle und erklärt dieses scheinbar „paradoxe“ Ergebnis daraus, daß außer der Wirkung des metrischen Feldes auch noch ein Dopplereffekt auftreten soll.

Ein tatsächlicher Widerspruch zwischen den beiden Ansichten besteht nicht. Denn während Eddington geodätische Linien ins Auge faßt, beziehen sich die Bemerkungen v. Laues auf statische Weltlinien, die in der de Sitterschen Welt nicht zugleich geodätisch sind. Dennoch scheint mir ein näheres Eingehen auf diese Frage bei der großen Bedeutung, welche den kosmischen Rotverschiebungsbeobachtungen als Anhaltspunkte für unsere kosmologischen Auffassungen beizulegen ist, nicht überflüssig zu sein, einerseits um Irrtümern zu entgehen, denen man gegenüber einer konsequenten Anwendung der relativistischen Prinzipien immer noch häufig begegnen kann, andererseits, weil die Frage geeignet ist, auch auf einige allgemeine Vorstellungen ein Licht zu werfen. Insbesondere scheinen mir zwei Punkte einer Aufklärung bedürftig. Ich habe in einer Arbeit zu zeigen gesucht²⁾, daß keine Notwendigkeit vorliegt, am Äquator der

¹⁾ Siehe Die Naturwissenschaften **11**, 382, 1923.

²⁾ Siehe Phys. ZS. **23**, 539, 1922.

de Sitterschen Welt einen Massenhorizont anzunehmen, da die dort auftretende Singularität nur einen scheinbaren, von der Wahl des Koordinatensystems bedingten Charakter aufzeigt. Wenn das richtig ist, so kann der wohl mögliche, aber nicht notwendige Massenhorizont nicht als Ursache der Rotverschiebung angesprochen werden. Weiterhin kann man ganz allgemein die Frage aufwerfen: Wie kann man ein objektives Kriterium dafür bekommen, ob eine gegebene Rotverschiebung von der metrischen Struktur des Feldes herrührt, oder ob sie als bloßer Dopplereffekt zu deuten ist? Es liegt im Geiste der Relativitätstheorie, die Begründung aller physikalischen Tatsachen auf invariante geometrische Verhältnisse des Weltraumes zurückzuführen. Die Aussagen aber, die sich auf ein „statisches“ Koordinatensystem stützen, haben — wie sich leicht zeigen läßt — einen durchaus unzuverlässigen und zufälligen Charakter und können darum als objektive Erklärung nicht in Frage kommen.

Betrachten wir nämlich das gewöhnliche pseudoeuklidische Linienelement:

$$-ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - du^2, \quad (1)$$

und führen wir an Stelle von x und u zwei neue Koordinaten ein durch folgende Transformation:

$$\begin{aligned} x &= \Phi \cos it, \\ iu &= \Phi \sin it. \end{aligned} \quad (2)$$

Wir erhalten jetzt die Form:

$$-ds^2 = d\Phi^2 + dy^2 + dz^2 - \Phi^2 dt^2. \quad (3)$$

Dieses Linienelement ist durchaus von ähnlicher Beschaffenheit, wie das de Sittersche Linienelement in der Umgebung des Äquators, wenn man t als Zeit, Φ als geographische Breite interpretiert. Wir haben auch hier ein „statisches“ System vorliegen und können Φ als veränderliche Lichtgeschwindigkeit deuten. Wir könnten auch hier von einem „unerreichbaren Massenhorizont“ sprechen an der Stelle $\Phi = 0$, wo die Lichtgeschwindigkeit und damit die Determinante der Maßbestimmung verschwindet. Auch eine Rot- oder Violettverschiebung konstatieren wir für statische Weltlinien — ganz ähnlich wie in der de Sitterschen Welt. Hier wissen wir aber doch sicher, daß diese Rotverschiebung nicht von der Metrik herrühren, also bloß von einem Dopplereffekt die Rede sein kann, haben wir es doch mit dem gravitationslosen pseudoeuklidischen Raum der speziellen Relativitätstheorie zu tun. Die Verschiebung der Spektrallinien kommt hier dadurch zustande, daß die im statischen System „ruhenden“ Beobachter und Lichtquelle sich im euklidischen Raum in beschleunigter Bewegung

befinden, wobei die relative Geschwindigkeit der Lichtquelle im Moment des Lichtaussendens gegenüber dem Beobachter im Moment des Lichteintreffens zu einem Dopplereffekt Veranlassung gibt. Dabei sind die Beschleunigungsverhältnisse so, daß eine Rotverschiebung in die entsprechende Violettverschiebung übergeht, wenn Lichtquelle und Beobachter ihren Ort wechseln — was beim gewöhnlichen beschleunigungslosen Dopplereffekt nicht der Fall ist. Wir erkennen aus diesem Beispiel, wie wenig man sich auf „statische Koordinaten“ und auf die „Lichtgeschwindigkeit“ verlassen kann, und wie berechtigt es ist, nach einem invarianten Kennzeichen einer von der Metrik allein herrührenden Rotverschiebung zu suchen. Die Lichtgeschwindigkeit hängt durchaus von den Maßeinheiten für Raum und Zeit, also von den zufällig benutzten Koordinaten ab. Mißt man die Zeit in jedem Punkte mit der „Eigenzeit“, dann ist die Lichtgeschwindigkeit definitionsmäßig überall $= 1$. Die Einführung einer universellen „kosmischen Zeit“ auf Grund statischer Überlegungen ist im allgemeinen gar nicht möglich, und wenn auch, so kommt ihr doch keine objektive Bedeutung zu.

Wie eine Rotverschiebung auf invariante Weise festgestellt werden kann, ist bekannt¹⁾. Das folgt ja unmittelbar aus der Möglichkeit, ein leuchtendes Atom als Eigenzeituhr zu gebrauchen. Wir senden am Ort der Lichtquelle in zwei kurz aufeinanderfolgenden Zeitpunkten je ein Lichtsignal ab und messen die inzwischen verstrichene Eigenzeit t_0 . Am Ort des Beobachters messen wir die Zeit t_1 zwischen dem Aufleuchten der beiden Signale, und zwar wiederum in Eigenzeit. Dann wissen wir, daß die beobachtete Frequenz ν_0 einer von der Lichtquelle ausgesandten Spektrallinie sich verhält zur Frequenz ν_1 derselben Spektrallinie am Beobachtungsort, wie die Zeit t_0 zur Zeit t_1 :

$$\frac{\nu_0}{\nu_1} = \frac{t_0}{t_1}. \quad (4)$$

Diese physikalische Beschreibung ins Geometrische umgesetzt, bedeutet folgende Konstruktion (Fig. 1).

In einem Punkt P_0 auf der Weltlinie der Lichtquelle (L) konstruieren wir den zu ihm gehörenden Lichtkegel, also die Gesamtheit der von ihm ausgehenden geodätischen Nulllinien. Und zwar kommt nur der nach oben geöffnete Nullkegel in Betracht. Ebenso verfahren wir von dem benachbarten Punkt Q_0 der Weltlinie ausgehend. Der Abstand dieser beiden Punkte sei ds_0 . Die beiden Lichtkegel sollen

¹⁾ Anmerk. b. d. Korrektur: Siehe H. Weyl, Raum, Zeit, Materie, 5. Aufl. 1923, Anhang III.

aus der Weltlinie des Beobachters (B) eine Strecke ds_1 heraus schneiden. Dann ist das Verhältnis der beobachteten Frequenz ν_0 zur Eigenfrequenz ν_1 bestimmt durch das Verhältnis dieser beiden Linienelemente:

$$\frac{\nu_0}{\nu_1} = \frac{ds_0}{ds_1}. \quad (5)$$

Eine Rotverschiebung (so wollen wir hier der Kürze halber jede Verschiebung der Spektrallinien bezeichnen, auch wenn sie nicht gerade nach Rot zu erfolgt) wird also im allgemeinen außer von der Lage der beiden Punkte P_0 und P_1 auch noch von der Richtung der beiden Linienelemente ds_0 (Lichtquelle) und ds_1 (Beobachter) abhängig sein. In der speziellen Relativitätstheorie, wo eine direkte „starre“ Streckenübertragung von dem einen Punkt in den anderen erlaubt ist, können wir das Linienelement ds_0 parallel mit sich in den Punkt P_1 verlegen und bestimmen dann die Rotverschiebung allein aus dem Winkel, den die beiden Linienelemente einschließen und aus der Strahlrichtung. Physikalisch ergibt sich dieser Winkel aus der relativen Geschwindigkeit des Beobachters gegenüber der Lichtquelle und das Resultat der geometrischen Konstruktion erscheint in physikalischer Interpretation in Form des Dopplerschen Prinzips.

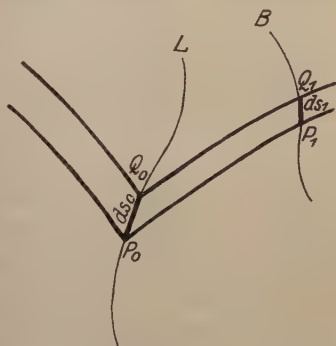


Fig. 1.

In der allgemeinen Relativitätstheorie ist eine solche Streckenübertragung unmittelbar nicht möglich. Auf alle Fälle können wir aber die Rotverschiebungen, die im selben Beobachtungspunkt P_1 bei verschieden orientierten Linienelementen ds_1 zustande kommen, genau so miteinander vergleichen, wie in der speziellen Relativitätstheorie. Das heißt die relative Rotverschiebung zwischen zwei Beobachtern, die bei derselben außerhalb liegenden Lichtquelle gleichzeitig im selben Punkt, aber mit verschiedenen Geschwindigkeiten bewegt ihre Beobachtungen machen, können wir, ebenso wie in der speziellen Relativitätstheorie, einfach aus dem Dopplereffekt berechnen. Denn hierbei kommt es nur auf die unmittelbare Umgebung des Punktes P_1 an und da können wir die Wellenfläche durch ihre Tangentialebene ersetzen und im Beobachtungspunkt die pseudoeuklidische Maßbestimmung einführen. Um also die Rotverschiebung im Punkt P_1 zu charakterisieren, genügt es, sie in einer bestimmten Orientierung des

registrierenden Linienelements ds_1 zu messen, in allen anderen Richtungen ergibt sie sich dann schon aus dem Vergleich mit dieser Richtung nach dem Dopplerschen Prinzip. Es fragt sich nur, welche Richtung wir hierbei als Normalrichtung zu wählen haben. In der speziellen Relativitätstheorie wählen wir naturgemäß einen Beobachter, der sich der Lichtquelle gegenüber in Ruhe befindet, dessen Weltlinie also mit der Weltlinie der Lichtquelle parallel läuft. In dieser Richtung bekommen wir keine Rotverschiebung. Ist die Weltlinie der Lichtquelle keine Gerade, befindet sie sich also in beschleunigter Bewegung, so muß der Beobachter im Augenblick des Lichteintreffens in momentaner Ruhe sein gegenüber der Lichtquelle im Augenblick des

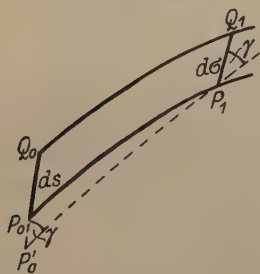


Fig. 2.

Lichtaussendens. Es kommt also nur darauf an, daß die Strecke $P_0 Q_0$ — also das lichtaussendende Linienelement — der Strecke $P_1 Q_1$ — also dem registrierenden Linienelement — parallel gerichtet sein soll. Damit haben wir aber eine geometrische Eigenschaft festgestellt, die sich unverändert auch in die allgemeine Relativitätstheorie übertragen läßt. Wir werden das Linienelement ds_1 , durch welches die Rotverschiebung am Beobachtungsort P_1 charakterisiert

werden soll, parallel orientieren zum Linienelement ds_0 der Lichtquelle beim Lichtaussenden. Ein so gerichtetes Linienelement soll mit $d\sigma$ bezeichnet werden.

Wenn man auf einer zweidimensionalen Fläche von einem Punkt P_1 aus eine Parallele ziehen will zur unendlich kleinen Strecke $P_0 Q_0$, so verfährt man folgendermaßen. Man zieht von P_1 eine geodätische Linie nach P_0 und mißt den Winkel γ , den das gegebene Linienstück mit dieser geodätischen Linie einschließt. Tragen wir denselben Winkel im Punkt P_1 auf, so haben wir die gesuchte parallele Richtung. In einem mehrdimensionalen Raum wird man so verfahren, daß man wieder die geodätische Linie $P_0 P_1$ konstruiert und nun das Streckenstück $P_0 Q_0$ längs dieser Linie immer mit sich parallel bleibend infinitesimal so lange verschiebt, bis man den Punkt P_1 erreicht hat. Auf alle Fälle schließen die beiden parallelen Linienstücke $P_0 Q_0$ und $P_1 Q_1$ denselben Winkel mit der geodätischen Linie $P_0 P_1$ ein. Für die Rotverschiebung ist dieses Moment allein das ausschlaggebende. Die beiden Linienelemente ds_0 und ds_1 brauchen gar nicht parallel gerichtet zu sein, sie können auch windschief stehen, wenn nur der Winkel, den sie mit der geodätischen Linie $P_0 P_1$ bilden, der gleiche

ist. Alle diese Richtungen sind für die Rotverschiebung gleichwertig, wie wir aus dem Folgenden erkennen werden. Tatsächlich bekommen wir ja keine relative Rotverschiebung zwischen zwei gegeneinander bewegten Beobachtern, wenn nur in der Strahlrichtung keine Geschwindigkeitskomponente vorhanden ist. Alle diese für die Messung einer Rotverschiebung gleichwertigen Beobachter haben die gemeinsame Eigenschaft, daß sie alle denselben Winkel mit der geodätischen Nulllinie $P_0 P_1$ einschließen. Allerdings hat dieser Winkel unmittelbar keinen Sinn. Denn der Kosinus des (imaginären) Winkels, bezogen auf eine Nulllinie, wird für alle Richtungen unendlich groß. Wir können aber in der unmittelbaren Umgebung von P_0 , jedoch unterhalb des Nullkegels einen Punkt P'_0 wählen, und die geodätische Linie nicht nach P_0 , sondern nach P'_0 ziehen. Nun können wir für zwei verschieden gerichtete Linienelemente ds_1 und ds_2 im Punkt P_1 die mit dieser Hilfslinie gebildeten Winkel γ_1 und γ_2 bestimmen und den Quotienten bilden:

$$\frac{\cos \gamma_1}{\cos \gamma_2}. \quad (6)$$

Dieser Quotient nähert sich einem bestimmten Grenzwert, wenn P'_0 in P_0 hineinrückt. Ist insbesondere dieser Grenzwert $= 1$, so wollen wir dafür den Ausdruck gebrauchen: „ ds_1 und ds_2 bilden mit der Nulllinie $P_0 P_1$ gleiche Winkel.“ Genau so lassen sich auch die beiden Winkel miteinander vergleichen, den einerseits ds_0 im Punkt P_0 , andererseits ds_1 im Punkt P_1 mit der Nulllinie $P_0 P_1$ einschließen.

Die ganze geometrische Konstruktion, die wir zur Ausmessung einer Rotverschiebung benötigen, spielt sich eigentlich in einer zweidimensionalen Fläche ab. Wir können uns durch die in Frage kommenden Linien ds_0 , $P_0 P_1$, ds_1 einen unendlich schmalen Streifen einer zweidimensionalen Fläche gelegt denken und haben dann den großen Vorteil, ein bloß zweidimensionales Problem vorliegen zu haben. Weiterhin zeigt sich dann der glückliche Umstand, daß die Gleichung der geodätischen Linie, soweit sie für unser Problem in Frage kommt, direkt integrierbar ist.

In der uns interessierenden zweidimensionalen Fläche denken wir isometrische Koordinaten eingeführt, so daß das Linienelement in folgender Form erscheint:

$$ds^2 = G(dx^2 - dy^2). \quad (7)$$

Nun wollen wir zeigen, daß eine Kurve, welche der Gleichung:

$$\frac{dy}{dx} = 1 - \varepsilon G \quad (8)$$

genügt — wobei ε eine unendlich kleine, positive Konstante bedeuten soll —, eine geodätische Linie darstellt.

Wir haben jetzt unter Vernachlässigung relativ unendlich kleiner Größen:

$$\left. \begin{aligned} \dot{x} &= \frac{dx}{ds} = \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon G}}, \\ \dot{y} &= \frac{dy}{ds} = \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon G}}. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Die Gleichung einer geodätischen Linie lautet für die x -Koordinate:

$$\ddot{x} = - \left\{ \begin{matrix} rs \\ 1 \end{matrix} \right\} \dot{x}_r \dot{x}_s. \quad (10)$$

Differenzieren wir die erste der Gleichungen (9) nach ds logarithmisch, so erhalten wir:

$$\frac{\ddot{x}}{\dot{x}} = - \frac{1}{G} \left(\frac{\partial G}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial G}{\partial y} \dot{y} \right). \quad (11)$$

Andererseits haben wir bei der Form (7) des Linienelementes:

$$\left\{ \begin{matrix} rs \\ 1 \end{matrix} \right\} \dot{x}_r \dot{x}_s = \frac{1}{2G} \left(\frac{\partial G}{\partial x} \dot{x}^2 + 2 \frac{\partial G}{\partial y} \dot{x} \dot{y} + \frac{\partial G}{\partial x} \dot{y}^2 \right). \quad (12)$$

Nun dürfen wir aber bei Berücksichtigung der Gleichungen (9) $\dot{x} = \dot{y}$ setzen und die rechte Seite von (12) in folgender Form schreiben:

$$\frac{\dot{x}}{G} \left(\frac{\partial G}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial G}{\partial y} \dot{y} \right).$$

Ein Vergleich mit Gleichung (11) zeigt, daß die Gleichung (10) tatsächlich erfüllt ist. Genau so können wir mit der y -Koordinate verfahren ¹⁾.

¹⁾ In exakter Formulierung haben wir die Gleichung (8) als eine nach Potenzen von ε ansteigende Reihenentwicklung aufzufassen, deren höhere Glieder wir vernachlässigt haben. Die Berechtigung zu dieser Reihe entnehmen wir folgendem Umstande. Die Integration der Gleichung für die geodätischen Linien ergibt, wenn wir x als unabhängige Variable betrachten, y als Funktion von x und zwei Parametern (Integrationskonstanten) α und β :

$$y = f(x, \alpha, \beta). \quad (a)$$

Entwickeln wir diese Funktion von β um den Parameterwert $\beta = \beta_0$ herum in eine Taylorsche Reihe, indem wir $\beta = \beta_0 + \varepsilon$ setzen, so resultiert eine Reihe folgender Form:

$$y = X_0 + \varepsilon X_1 + \varepsilon^2 X_2 + \dots, \quad (b)$$

wobei $X_0, X_1 \dots$ Funktionen von x sind. Diese Gleichung stellt eine Schar von geodätischen Linien vor, welche der geodätischen Linie:

$$y = X_0$$

benachbart ist. Durch Differentiation nach x (angedeutet durch einen Punkt oben) kommt:

$$\frac{dy}{dx} = \dot{X}_0 + \varepsilon \dot{X}_1 + \varepsilon^2 \dot{X}_2 + \dots \quad (c)$$

Setzen wir in Gleichung (8) $\varepsilon = 0$, so erhalten wir die geodätischen Nulllinien:

$$\begin{aligned}\frac{dy}{dx} &= 1, \\ y - x &= \text{const.}\end{aligned}\quad (13)$$

Wir sehen also, daß die Kurven (8) tatsächlich die zu den geodätischen Nulllinien benachbarten geodätischen Linien darstellen, die

Wir haben für den uns interessierenden Fall $X_0 = x$, $\dot{X}_0 = 1$ gesetzt, was gestattet ist, da die Nulllinie: $y = x$ tatsächlich zu den geodätischen Linien gehört.

Führen wir nun diese Reihe in die Gleichung 10 ein, so entsteht links und rechts je eine unendliche Reihe nach Potenzen von ε ansteigend und durch Gleichsetzen der entsprechenden Koeffizienten auf beiden Seiten bekommen wir Bestimmungsgleichungen für X_1, X_2, \dots . Die Reihe fängt noch vor dem absoluten Glied mit $1/\varepsilon$ an, und das Nullsetzen dieses Koeffizienten ergibt folgende Beziehung:

$$\frac{d}{dx} \frac{\dot{X}_1}{G} = 0, \quad (d)$$

also:

$$\dot{X}_1 = \alpha G. \quad (e)$$

Die Konstante α muß negativ gewählt werden, damit wir ein reelles Linienelement bekommen.

Die Reihe (c) fängt also mit G proportional an und das ist gerade die Aussage der Gleichung (8). Dabei muß die letzte Gleichung — da die Funktion G auch y enthält, während X_1 nur von x abhängig ist — folgendermaßen verstanden werden:

$$\dot{X}_1(x) = \alpha [G(x, y)]_{y=x}. \quad (f)$$

Es gibt eine Klasse von Flächen, die sogenannten „Liouvilleschen Flächen“ (siehe z. B. Bianchi-Lukat: Vorl. üb. Diff.-Geometrie, S. 171, 1899), bei denen die Gleichung der geodätischen Linien vollständig integrierbar ist, so daß wir das Bestehen unserer obigen Beziehung unmittelbar demonstrieren können. Das Linienelement hat hier folgende Form:

$$ds^2 = (U - V) (du^2 - dv^2),$$

wobei U eine reine Funktion von u , V eine reine Funktion von v bedeutet. Alle Rotationsflächen gehören zu dieser Gattung von Flächen, also auch das im folgenden untersuchte Schwarzschildsche, de Sittersche Linienelement, insofern der Radiusvektor und die Zeit allein als Veränderliche betrachtet werden. Das erste Integral für die Gleichung der geodätischen Linien lautet hier:

$$\frac{du^2}{1 + \varepsilon U} - \frac{dv^2}{1 + \varepsilon V} = 0.$$

Also:

$$\frac{dv}{du} = \sqrt{\frac{1 + \varepsilon V}{1 + \varepsilon U}}.$$

Entwickeln wir die rechte Seite für kleine ε in eine Potenzreihe, so haben wir:

$$\frac{dv}{du} = 1 - \frac{\varepsilon}{2} (U - V) + \dots$$

Der Faktor von ε ist demselben $U - V$ proportional, welches auch in der Maßbestimmung als Faktor auftritt, und unserem früheren G entspricht.

wir für unsere Konstruktion gerade benötigen. Bestimmen wir den Winkel, den ds_0 bzw. ds_1 mit einer solchen Linie einschließen.

Wir charakterisieren diese Linienelemente durch die Differentiale $d\xi_0$, $d\eta_0$ bzw. $d\xi_1$, $d\eta_1$ und setzen noch der Einfachheit halber:

$$\frac{dy}{dx} = p, \quad \frac{d\eta}{d\xi} = q. \quad (14)$$

Nach den allgemeinen Grundformeln der Flächentheorie haben wir für den Kosinus des Winkels γ , den die beiden Richtungen p und q miteinander einschließen, folgende Beziehung:

$$\cos \gamma = \frac{1 - pq}{\sqrt{1 - p^2} \sqrt{1 - q^2}}. \quad (15)$$

Setzen wir aber den Wert von p aus Gleichung (8) ein, so resultiert:

$$\cos \gamma = \frac{1 - q}{\sqrt{2\varepsilon G} \sqrt{1 - q^2}} = \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} \sqrt{\frac{1 - q}{G(1 + q)}}. \quad (16)$$

Wir haben dabei die relativ unendlich kleinen Größen vernachlässigt. Jetzt können wir den Quotienten (6) bilden in bezug auf das Linienelement ds_0 und ds_1 und erhalten bei Grenzübergang auf $\varepsilon = 0$:

$$\frac{\cos \gamma_0}{\cos \gamma_1} = \sqrt{\frac{1 - q_0}{G_0(1 + q_0)}} : \sqrt{\frac{1 - q_1}{G_1(1 + q_1)}}. \quad (17)$$

G_0 und G_1 sollen hierbei den Wert von G bedeuten im Punkte P_0 bzw. P_1 .

Nun berechnen wir andererseits noch die beiden Längen ds_0 und ds_1 , auf die es bei der Rotverschiebung ankommt. Sie bestimmen sich dadurch, daß wir in der durch q_0 bzw. q_1 vorgeschriebenen Richtung so lange vorwärtsschreiten, bis wir eine benachbarte Nulllinie treffen. Wir haben:

$$\frac{ds_0}{ds_1} = \frac{d\xi_0}{d\xi_1} \sqrt{\frac{G_0(1 - q_0^2)}{G_1(1 - q_1^2)}}. \quad (18)$$

Aus der Gleichung (13) für die Nulllinien entnehmen wir aber folgenden Zusammenhang zwischen den Differentialen:

$$d\xi_0 - d\eta_0 = d\xi_1 - d\eta_1 \quad (19)$$

oder:

$$d\xi_0(1 - q_0) = d\xi_1(1 - q_1).$$

Bei Berücksichtigung dieser Beziehung erhalten wir für (18):

$$\frac{ds_0}{ds_1} = \sqrt{\frac{1 - q_1}{G_1(1 + q_1)}} : \sqrt{\frac{1 - q_0}{G_0(1 + q_0)}}. \quad (20)$$

Ein Vergleich mit Gleichung (17) zeigt unmittelbar das Bestehen folgender Beziehung:

$$\frac{ds_0}{ds_1} = \frac{\cos \gamma_1}{\cos \gamma_0}, \quad (21)$$

wodurch wir schließlich für das Verhältnis der beobachteten Frequenz zur Eigenfrequenz zu folgendem einfachen Resultat gelangen:

$$\frac{\nu_0}{\nu_1} = \frac{\cos \gamma_1}{\cos \gamma_0}. \quad (22)$$

Eine Verschiebung der Spektrallinien hängt allein ab von den beiden Winkeln, den einerseits das lichtaussendende Linienelement, andererseits das registrierende Linienelement mit ihrer Verbindungsgeraden einschließen.

Besteht insbesondere Parallelität der beiden Richtungen, so sind die beiden Winkel gleich, der Quotient auf der rechten Seite = 1, es tritt keine Rotverschiebung auf. In Fig. 2 ist also $ds = d\sigma$, die zwischen benachbarten Nulllinien gezogenen Parallelen haben alle dieselbe Länge.

Die Gleichung (22) gilt in der allgemeinen Relativitätstheorie genau so, wie in der speziellen. Es ist gar kein prinzipieller Unterschied zu beobachten, ob die Geometrie euklidisch ist oder nicht. In der speziellen Relativitätstheorie deuten wir aber die Verschiebung der Spektrallinien als Dopplereffekt. Genau das gleiche können wir auch in der allgemeinen Relativitätstheorie tun, da die Rotverschiebung auch hier durch dieselben Größen bestimmt wird. Wir müssen uns nur vergegenwärtigen, daß die Aussage: „Ein gegenüber der Lichtquelle ruhender Beobachter“ so viel zu bedeuten hat, daß das beobachtende Linienelement dem lichtaussendenden Linienelement parallel gerichtet ist.

Wir kommen also zu folgendem merkwürdigen Ergebnis:

Es gibt keine von der Metrik herrührende Rotverschiebung. Jede Rotverschiebung ist als Dopplereffekt zu deuten.

Die Rotverschiebung der Sonnenlinien auf der Erde ist also nicht so aufzufassen, als würde zum Dopplereffekt noch ein „Gravitationseffekt“ hinzukommen, sondern so, daß der „wahre“ Dopplereffekt verschieden ist von dem „scheinbaren“, den man berechnet, wenn man die Weltlinien in einem pseudoeuklidischen Raum aufzeichnet. Im euklidischen Raum sind die zu einer Geraden gezogenen Parallelen auch selber gerade Linien. In einer nichteuklidischen Geometrie ist das nicht mehr der Fall, wegen Nichterfüllung des „fünften euklidischen Postulats“. Durch die Wirkung der Sonne werden die parallelen

Linien aus ihrer Richtung abgebogen, so daß die statischen Weltlinien keine Parallelen mehr sind, vielmehr einen Winkel mit diesen bilden, was zu einem Dopplereffekt Veranlassung gibt. Die Beobachtung der Rotverschiebung der Sonnenlinien ist also eigentlich als Kriterium aufzufassen für das Bestehen oder Nichtbestehen des euklidischen „Parallelenaxioms“.

Wir wollen diesen Fall des statischen kugelsymmetrischen Gravitationsfeldes noch etwas genauer diskutieren, indem wir den Verlauf der in Frage kommenden Parallelen, die wir kurz als „Nullparallelen“ bezeichnen wollen, tatsächlich bestimmen. Wegen der Kugelsymmetrie fallen sie in eine Ebene, die durch irgend eine konstante räumliche Richtung und die Zeitachse gelegt werden kann und sind sie darum in der Zeichenebene vollständig darstellbar. In dieser Ebene gilt außerhalb der Sonne das Schwarzschildsche Linienelement:

$$ds^2 = \left(1 - \frac{\alpha}{r}\right) dt^2 - \frac{dr^2}{1 - \frac{\alpha}{r}}. \quad (23)$$

Wir fragen also nach denjenigen Linien, welche die von der auf der Sonnenoberfläche befindlichen Lichtquelle ausgehenden Nulllinien überall unter demselben Winkel schneiden, wie die Weltlinie der Lichtquelle selber. Um unsere Formeln anwenden zu können, müssen wir erst isometrische Koordinaten einführen, also an Stelle des Radiusvektors r eine Variable u , die folgendermaßen definiert ist:

$$du = \frac{dr}{1 - \frac{\alpha}{r}}. \quad (24)$$

Ihre explizite Einführung ist jedoch nicht erforderlich, da wir an Hand dieser Gleichung immer wieder auf r zurückgreifen können.

Die Bedingung für eine Nullparallele ist, daß der Quotient

$$\frac{\cos \gamma_1}{\cos \gamma_0} \text{ überall} = 1$$

sein soll. Setzen wir diesen Wert in Gleichung (17) ein, so bekommen wir die Differentialgleichung der Nullparallelen in folgender Form:

$$\frac{1}{G} \frac{1-q}{1+q} = \frac{1}{G_0} \frac{1-q_0}{1+q_0}. \quad (25)$$

In unserem Fall haben wir nun:

$$q_0 = 0, \quad G_0 = 1 - \frac{\alpha}{R},$$

wenn wir mit R die Entfernung der Lichtquelle vom Mittelpunkt — also den Radius der Sonne bezeichnen. Der Einfachheit halber wählen wir diese Entfernung als Längeneinheit, setzen also:

$$R = 1.$$

Die Elimination von q aus Gleichung (25) ergibt folgende Differentialgleichung:

$$q = \frac{du}{dt} = \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{r}} \frac{dr}{dt} = -\alpha \frac{1 - \frac{\alpha}{r}}{2 - \alpha - \frac{\alpha}{r}}, \quad (26)$$

die wir durch eine einfache Quadratur lösen können und erhalten:

$$(2 - \alpha)r + 2 \lg(r - 1) - \alpha^2 \lg(r - \alpha) + \alpha t = \text{const.} \quad (27)$$

Für schwache Felder können wir setzen:

$$\frac{\alpha}{2} t = C - [r + \lg(r - 1)]. \quad (28)$$

Diese Kurven sind in Fig. 3 aufgetragen. Längs dieser Kurven findet nirgends eine Rotverschiebung statt. Sie repräsentieren die Weltlinien eines Beobachters, der hier als „der Lichtquelle gegenüber in relativer Ruhe befindlich“ betrachtet werden kann. Wir erkennen, daß die statischen Weltlinien diese Parallelen unter einem zeitlich konstanten Winkel schneiden, der mit zunehmender Entfernung zunimmt und rasch einem bestimmten Grenzwert zustrebt. Und zwar sind die Parallelen nach Innen gebogen, die Erde hat eine von der Sonne weggerichtete Geschwindigkeit gegenüber einem „ruhenden“ Beobachter. Der Dopplereffekt äußert sich also in einer Verschiebung nach Rot. Wollen wir unsere Figur auf das Sonnensystem anwenden, so hat eine Einheit der Abszisse eine Entfernung von $6,95 \cdot 10^{10}$ cm zu bedeuten (Radius der Sonne), eine Einheit der Ordinate eine Zeit von $1,12 \cdot 10^6$ sec. Die Erde liegt in einer Entfernung von $r = 215$.

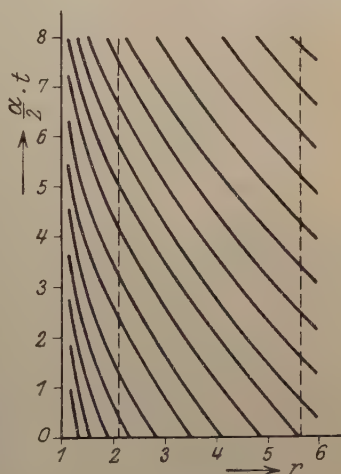


Fig. 3.

Bei einer Umkehr der Zeitachsenrichtung würden wir die Nullparallelen in bezug auf konvergierende Lichtwellen erhalten. Die Nulllinien a und b in Fig. 4 gehen dann in die Nulllinien a' , b' über.

Gerade diese Nulllinien kommen aber bei der Konstruktion der Rotverschiebung in Frage, wenn die Lichtquelle auf der Erde (E), der Beobachter auf der Sonne (S) aufgestellt sind. Aus der Richtung der Nullparallelen erkennen wir, daß jetzt die Bewegung der Erde der Sonne zugewandt ist, auf der Sonne müßten wir also einen Violetteffekt beobachten, — wie das wegen des statischen Charakters des Feldes auch aus unmittelbarer Überlegung folgt.

Nach diesen allgemeinen Erörterungen wollen wir uns unserer ursprünglichen Frage zuwenden und die Rotverschiebung in der de Sitterschen Welt berechnen. Wir wollen aber vorerst die Bemerkung vorausschicken, daß die Untersuchung dieser Frage von der

Frage des „Massenhorizontes“ durchaus unabhängig ist. Darum möchte ich, was den letzten Punkt anbelangt, einige Ergänzungen zu meinen früheren Darlegungen zum Schluß dieser Arbeit verschieben.

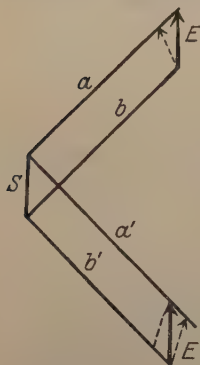


Fig. 4.

Ich hatte in meiner Arbeit in der „Physikalischen Zeitschrift“ zur Untersuchung der Singularität am Äquator einen schmalen Streifen zwischen den Breitengraden $\Phi = \pm \varepsilon$ herausgeschnitten und die beiden zurückbleibenden Kalotten zusammengeschoben. Dabei entsteht eine Kante, die physikalisch einem Massenhorizont gleichkommt. Es zeigt sich dann, daß die auftretende Massendichte unbegrenzt wächst, wenn die Zonendicke unbegrenzt abnimmt. Aus der „Entgegnung“ des

Herrn Weyl¹⁾ geht hervor, wie der von ihm unter Voraussetzung einer inkompressiblen Flüssigkeit berechnete Massenhorizont zustande kommt. Die herausgeschnittene Zone hat dann eine Breite von $\pm 45^\circ$. Dieser Umstand beweist offenbar, daß die Annahme einer inkompressiblen Flüssigkeit zur Untersuchung der Singularität am Äquator nicht geeignet ist, denn diese kann sich nur auf die unmittelbare Umgebung der Singularität beschränken. Aber ganz abgesehen davon, welche Massendichte wir um den Äquator herum annehmen, können wir a priori zeigen, daß diese Masse nur für den Zusammenhang der Welt im Großen in Frage kommt, sich aber sonst vollständig inaktiv verhält, keinerlei Fernwirkung ausübt, nämlich ein Gebiet, welches außerhalb des Massenhorizontes fällt, in keinerlei Weise beeinflußt. Wir können die Verhältnisse an Hand eines zweidimensionalen Beispiels klarlegen. In zwei Dimensionen repräsentiert die Kugel die masse-

¹⁾ Siehe Phys. ZS. **24**, 130, 1923.

leere Lösung der kosmologischen Gleichungen bei Annahme eines positiv-definiten Linienelements. Schneiden wir um den Äquator herum eine Zone heraus, so entsteht nach Zusammenschieben der getrennten Teile eine Kante, physikalisch gesprochen ein Massenhorizont¹⁾. Für irgendwelche geometrische Beziehungen aber zwischen beliebigen Punkten, die außerhalb des herausgeschnittenen Streifens auf derselben Seite der Kugel liegen, ist es vollständig gleichgültig, ob in der Mitte eine mehr oder weniger scharfe Kante — eine größere oder kleinere Massendichte — vorhanden ist oder nicht. Diese spielt lediglich nur für die Fläche als Ganzes eine Rolle. Genau so ist es aber mit der de Sitterschen Welt bestellt. Solange wir nur in einem Ausschnitt der Welt geometrische Ausmessungen machen — wie auch bei der Beobachtung der Rotverschiebung —, ist es durchaus gleichgültig, ob dieser Ausschnitt in eine kleinere oder größere Umgebung eingebettet ist. Nun ist ja die ganze de Sittersche Welt nur ein Ausschnitt aus der Oberfläche einer fünfdimensionalen Pseudokugel, die sicherlich überall homogen und masseleer ist und nirgends im Endlichen eine Singularität zeigt. Solange es sich nur um die Bewegung von Massen längs geodätischer Linien oder auch um die Lichtemission handelt, ist es, soweit nur Punkte in Frage kommen, die auf derselben Seite des Massenhorizontes liegen, völlig irrelevant, ob wir das betreffende Gebiet als Teil der de Sitterschen Welt betrachten oder als Teil der Pseudokugel. Der Massenhorizont der de Sitterschen Welt kann also bei diesen Erscheinungen sicher keine Rolle spielen.

Die Geometrie der Pseudokugel ist für die kosmologischen Gleichungen als Unterlage der Weltmetrik zu betrachten unter der Voraussetzung, daß die durchschnittliche Massendichte der Welt genügend klein ist. Sie spielt also für die kosmologischen Gleichungen dieselbe Rolle, wie die pseudo-euklidische Geometrie für die ursprünglichen Feldgleichungen bei unendlich schwachen Gravitationsfeldern. Der dem kosmologischen Glied entsprechende Krümmungsradius der Pseudokugel muß also hinreichend klein sein, damit die kosmische Massendichte klein sein kann gegenüber derjenigen Dichte, welche zur Einsteinschen Zylinderwelt führen würde, und welche bekanntlich durch die Beziehung

$$\varrho = \frac{2}{R^2}$$

¹⁾ In der Ebene verschwindet der eigentliche Materietensor:

$$T_{ik} = R_{ik} - \frac{1}{2} g_{ik} R$$

identisch. Bei allen Analogieschlüssen, wo wir die Ebene heranziehen, müssen wir darum nicht diesen Tensor, sondern den Krümmungstensor R_{ik} selber als Materietensor der Ebene betrachten.

gegeben ist, wenn ϱ die im natürlichen Maß gemessene Massendichte bedeutet und R den Krümmungsradius des Raumes.

Die relativen Geschwindigkeiten der Sterne gegeneinander sind verhältnismäßig klein, so daß ihre Weltlinien im euklidischen Raum im Durchschnitt als parallele Geraden erscheinen. Man kann sagen, wir haben es mit einem Bündel von Geraden zu tun, die sich im Unendlichen schneiden. Auf der Kugel entspricht diesem System von Geraden offenbar ein Bündel von geodätischen Linien, die sich in den zwei entgegengesetzten Polen der Kugel schneiden. (Bei der Pseudokugel fallen diese Pole in die unendlich ferne Vergangenheit und Zukunft.) Setzen wir also die kosmologischen Gleichungen voraus, so werden die Weltlinien der Sterne einem solchen Bündel zugehören. Wir können jetzt von vornherein vermuten, daß eine Rotverschiebung auftreten wird, wenn Lichtquelle und Beobachter diesem System angehören. Denn wenn wir auf der Kugel zwei Meridiankreise mit einem dritten schneiden, so entstehen wegen Nichterfülltsein des Parallelenaxioms im allgemeinen zwei ungleiche Winkel.

Im euklidischen Raum legen wir natürlicherweise die Richtung der Zeitachse zu den Weltlinien der Sterne parallel. Diese werden dadurch zugleich zu Parameterlinien und die universelle Zeit fällt mit der Eigenzeit der Sterne zusammen. Auch auf der Kugel wird es zweckdienlich und naturgemäß sein, ein ähnliches Koordinatensystem einzuführen, nämlich das entsprechende System geodätischer Linien als Parameterlinien zu wählen und ihre Eigenzeit — also ihre Bogenlänge — zugleich als universelle Zeitvariable. Wir erreichen das, indem wir auf der fünfdimensionalen Pseudokugel:

$$x^2 + y^2 + z^2 + u^2 - v^2 = 1,$$

deren Radius wir der Einfachheit halber $= 1$ gesetzt haben, an Stelle der de Sitterschen Koordinaten Polarkoordinaten einführen durch folgendes Gleichungssystem¹⁾:

$$\left. \begin{aligned} x &= \cos i\tau \sin \varphi \sin \psi \sin \chi, \\ y &= \cos i\tau \sin \varphi \sin \psi \cos \chi, \\ z &= \cos i\tau \sin \varphi \cos \psi, \\ u &= \cos i\tau \cos \varphi, \\ iv &= \sin i\tau. \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Die statischen Koordinaten de Sitters sind x, y, z und eine Zeitkoordinate t , die durch folgende Gleichungen eingeführt wird:

$$\left. \begin{aligned} u &= \cos it \sin \Phi, \\ iv &= \sin it \sin \Phi, \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

¹⁾ Siehe meine Arbeit in der Phys. ZS. 23, 539, Spalte 2, Anm. 2.

wenn Φ gegeben ist durch die Beziehung:

$$\cos \Phi = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}. \quad (31)$$

In den durch Gleichung (29) eingeführten Polarkoordinaten erscheint das Linienelement der Welt in folgender Form:

$$ds^2 = d\tau^2 - \cos^2 \tau (d\varphi^2 + \sin^2 \varphi d\psi^2 + \sin^2 \varphi \sin^2 \psi d\chi^2). \quad (32)$$

τ bedeutet jetzt die Zeit, φ, ψ, χ räumliche Polarkoordinaten. Die einzelnen Sterne ruhen in diesem System, da ihre räumlichen Koordinaten zeitlich unverändert bleiben. Der Krümmungsradius des Raumes ändert sich aber mit der Zeit nach dem Gesetz:

$$R = \cos \tau = \frac{e^\tau + e^{-\tau}}{2}. \quad (33)$$

Er nimmt, von einem unendlich großen Wert ausgehend, für negative Zeiten monoton ab, bis zu einem Minimum $= 1$ im Zeitpunkt $\tau = 0$, um dann wieder monoton ins Unendliche zu wachsen. Diese Kontraktion und Expansion des Krümmungsradius mit der Zeit würde übrigens unserer unmittelbaren Beobachtung insofern entzogen sein, als auch unsere Längenmaße im selben Sinne verändert werden. Bei Ausmessung des Raumes mit Hilfe von starren Maßstäben würden wir die sphärische Geometrie realisiert finden mit einem bestimmten konstanten Krümmungsradius R . Die Welt würde einen „statischen“ Eindruck machen, solange keine Geschehnisse in Frage kommen — z. B. Lichtsignale —, die einen Vergleich zwischen zwei verschiedenen Zeitpunkten ermöglichen.

Wegen der völligen Homogenität aller räumlichen Richtungen können wir den Pol unseres räumlichen Koordinatensystems in die Lichtquelle verlegen, und offenbar kommt es für die Untersuchung der Lichtausbreitung allein auf die Ebene an, welche durch den Radiusvektor φ und die Zeit τ gelegt werden kann. Wir können uns also auf das Linienelement:

$$ds^2 = d\tau^2 - \cos^2 \tau d\varphi^2$$

beschränken. Um auf isometrische Koordinaten zu kommen, setzen wir:

$$\tau = \lg \operatorname{tg} \frac{\omega}{2} \quad (34)$$

und haben dann:

$$ds^2 = \frac{1}{\sin^2 \omega} (d\omega^2 - d\varphi^2).$$

Nach der Definition der Rotverschiebung erhalten wir jetzt unter Benutzung unserer früheren Bezeichnungen:

$$\frac{\nu_0}{\nu_1} = \frac{ds_0}{ds_1} = \frac{\sin \omega_1}{\sin \omega_0}.$$

Aus der Gleichung für die Nulllinien folgt aber die Beziehung:

$$\omega_1 = \omega_0 + \varphi_1,$$

es wird also:

$$\frac{v_0}{v_1} = \frac{\sin(\omega_0 + \varphi_1)}{\sin \omega_0} = \cos \varphi_1 + \cotg \omega_0 \sin \varphi_1. \quad (35)$$

Wenn wir den geodätischen Abstand des Beobachters von der Lichtquelle mit a bezeichnen, und den Zeitpunkt des Lichtaussendens mit τ_0 , dann ist

$$\varphi_1 = \frac{a}{R},$$

$$\cotg \omega_0 = -\frac{1}{2}(e^{\tau_0} - e^{-\tau_0}) = -\text{Sin } \tau_0.$$

Wir erhalten also:

$$\frac{v_0}{v_1} = \cos \frac{a}{R} - \sin \frac{a}{R} \text{Sin } \tau_0. \quad (36)$$

Aus dieser Gleichung erhellt, daß die Verschiebung der Spektrallinien nicht allein durch die gegenseitige Entfernung des Beobachters von der Lichtquelle bestimmt wird, sondern auch zeitlich veränderlich ist. Der Grund hierfür ist leicht einzusehen. Führen wir solche Koordinaten ein, daß das Feld in einem hinreichend kleinen Gebiet als stationär und zugleich unendlich schwach erscheint, so befinden sich die Massen in diesem System in beschleunigter Bewegung. Die gegenseitige Geschwindigkeit der Sterne und der dadurch hervorgerufene Dopplereffekt ist nicht konstant, sondern zeitlich veränderlich. In den de Sitterschen statischen Koordinaten liegen die Verhältnisse insbesondere folgendermaßen. Dem Zeitpunkt $\tau = 0$ in Polarkoordinaten entspricht zugleich der Zeitpunkt $t = 0$ im statischen System [siehe die letzte Gleichung in (29) und (30)]. In diesem Augenblick befinden sich alle Massen in momentaner Ruhe. Nach diesem Zeitpunkt streben die Sterne geradlinig vom Mittelpunkt weggerichtet mit wachsender Beschleunigung dem Äquator zu, als würde sich dort eine scheinbare anziehende Masse befinden. Die gegenseitige Geschwindigkeit der Sterne ist voneinander weggerichtet, so daß der Dopplereffekt sich in einer mit wachsender Zeit zunehmenden Rotverschiebung äußern muß. Tatsächlich folgt das auch aus unseren Formeln, denn für positive Zeiten liegt ω_0 zwischen $\frac{\pi}{2}$ und π . Vor dem Zeitpunkt $t = 0$, also für negative Zeiten, findet derselbe Prozeß in umgekehrter Reihenfolge statt. Die Sterne rücken vom Äquator her dem Mittelpunkt zu, wobei ihre Geschwindigkeiten gebremst werden, bis sie schließlich im Augenblick $t = 0$ zur Ruhe kommen. Die gegenseitigen Geschwindig-

keiten sind jetzt einander zu gerichtet, ω_0 liegt zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ und wir bekommen tatsächlich für kleine Entfernungen eine Violettverschiebung. Diese wächst mit zunehmender Entfernung bis zu einem Maximum, nimmt dann bis 0 ab und geht schließlich für noch größere Entfernungen in eine Rotverschiebung über. Für größere Entfernungen kommt aber unsere letztere Überlegung ohnehin nicht in Frage. Wir haben ja nur den „scheinbaren“ Dopplereffekt betrachtet, der sich unter Zugrundelegung einer pseudoeuklidischen Maßbestimmung ergeben würde. Der Unterschied gegenüber dem „wahren“ wird um so größer, je weniger man das Feld als unendlich schwach betrachten darf.

Wollen wir unser in Gleichung (36) ausgesprochenes Resultat von Polarkoordinaten in statische Koordinaten umsetzen, so ist es am zweckmäßigsten, die räumliche Lage des Beobachters zur Lichtquelle im Zeitpunkt $t = 0$ zu fixieren, da sich ja jetzt sowohl Lichtquelle wie Beobachter in Bewegung befinden, ihre Lage also zeitlich veränderlich ist. Wir haben dann an Stelle des sphärischen Winkels φ folgenden Ausdruck zu setzen:

$$\cos \frac{a}{R} = x_0 x_1 + y_0 y_1 + z_0 z_1 + u_0 u_1,$$

oder, wenn wir die euklidisch gemessene Entfernung mit r bezeichnen:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2},$$

und außerdem Gleichung (30) berücksichtigen, so erhalten wir:

$$\cos \frac{a}{R} = r_0 r_1 \cos \vartheta + \sqrt{1 - r_0^2} \sqrt{1 - r_1^2}. \quad (37)$$

ϑ bedeutet hierbei den euklidisch gemessenen Winkel zwischen den beiden Richtungen r_0 und r_1 . Dann ist noch der in Eigenzeit gemessene Zeitpunkt τ_0 des Lichtaussendens auf die statische Zeitvariable umzurechnen. Hierzu dient folgende Formel:

$$\text{Tang } \tau_0 = \sqrt{1 - r_0^2} \text{Tang } t_0. \quad (38)$$

Mit Hilfe dieser Beziehungen kann man mit Leichtigkeit die Polarkoordinaten durch statische ersetzen.

Zum Schlusse möchte ich noch kurz auf die Singularität am Äquator eingehen und meine Betrachtungen in der „Physikalischen Zeitschrift“ in einigen Punkten ergänzen und zugleich berichtigen. Wir fragen ganz allgemein: Was ist die Bedingung dafür, daß wir den Punkt P einer Fläche als regulär betrachten dürfen? Die Antwort auf diese Frage lautet folgendermaßen:

Es muß möglich sein, ein Koordinatensystem einzuführen, in welchem dem Flächenpunkt P ein Koordinatenpunkt K entspricht, der folgenden beiden Bedingungen genügt:

- a) Sämtliche g_{ik} -Funktionen samt allen ihren ersten Ableitungen sind im Punkt K stetig und differenzierbar mit nicht verschwindender Determinante g .
- b) Jedem Punkt in der vollständigen Umgebung des Koordinatenpunktes K muß ein und nur ein Punkt entsprechen in der Umgebung des Flächenpunktes P .

Dabei müssen wir noch etwas genauer interpretieren, was wir unter der „vollständigen Umgebung eines Koordinatenpunktes“ zu verstehen haben. Bei einem positiv-definiten Linienelement bedeutet das das Innere einer um den Punkt K geschlagenen (euklidischen) Kugel, deren Radius beliebig klein sein kann¹⁾. Bei dem von der

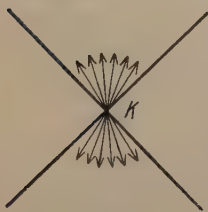


Fig. 5.

Natur vorgeschriebene Linienelement von hyperboloider Beschaffenheit sind aber nicht alle aus K ausgehenden Richtungen auch geometrisch möglich. In einer Richtung, welche außerhalb des Nullkegels fällt, wird das Linienelement imaginär — eine solche Fortschrittsrichtung ist also unmöglich (Überlichtgeschwindigkeit). Die vollständige Umgebung des Punktes K besteht also jetzt aus der Gesamtheit aller benachbarten Punkte in Richtungen, die innerhalb der beiden nach oben und unten geöffneten Nullkegel liegen, wie in Fig. 5 angedeutet.

Wegen der Kugelsymmetrie der de Sitterschen Welt genügt es für unsere Untersuchung, nur den Radiusvektor r (oder die geographische Breite Φ) und die Zeit t als Variable zu betrachten. Wir haben dann das Linienelement:

$$-ds^2 = d\Phi^2 - \sin^2 \Phi dt^2. \quad (39)$$

Um eine klare Übersicht über die Verhältnisse am Äquator ($\Phi = 0$) zu bekommen, wollen wir an Stelle der statischen Koordinaten die durch Gleichung (30) bestimmten Koordinaten u und v als Variable benutzen:

$$\left. \begin{aligned} u &= \sin \Phi \cos t, \\ v &= \sin \Phi \sin t. \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

¹⁾ In meiner Arbeit habe ich die irrtümliche Ansicht ausgesprochen, daß die Spitze eines Kegels (oder auch der Berührungspunkt zweier Kugeln) nicht als singuläre Stelle aufzufassen sei. Ich dachte an die Abwickelbarkeit in die Ebene und dadurch bedingte Regularität des Linienelementes. In Wirklichkeit macht sich der singuläre Charakter einer Spitze auch differentialgeometrisch bemerkbar, indem es nicht gelingt, diesen Punkt ins Innere eines regulären Koordinatensystems zu verlegen.

Das Linienelement transformiert sich dann in die Form:

$$-ds^2 = du^2 - dv^2 + \frac{(v dv - u du)^2}{1 + v^2 - u^2} \quad (40)$$

und bleibt auch am Äquator ($u = v$) regulär.

Die Parameterlinien $t = \text{const}$ sind jetzt durch den Mittelpunkt gehende Geraden geworden, die Parameterlinien $\Phi = \text{const}$ gleichseitige Hyperbeln mit den gemeinsamen Asymptotenlinien $t = \pm \infty$. Diese Asymptoten repräsentieren gleichzeitig auch die entartete Hyperbel $\Phi = 0$, also den Äquator. Da dessen Erreichen somit mit der Zeit $\pm \infty$ verbunden ist, hat man den Äquator als „unerreichbar“ bezeichnet. Jedoch mit Unrecht. Denn ein Punkt ist darum noch nicht unerreichbar, weil eine seiner Koordinaten unendlich wird. Wenn man auf der Kugel von Polarkoordinaten zu isometrischen übergeht, so wird die eine Koordinate des Gegenpols unendlich groß, trotzdem dieser Punkt nichts Unerreichbares oder Singuläres an sich hat. Wirklich unerreichbar ist ein Punkt nur dann, wenn die Zeit zu seinem Erreichen in Eigenzeit, also in Bogenlänge gemessen unendlich wird. Das ist aber am Äquator der de Sitterschen Welt nicht der Fall, die zum Äquator gezogenen Linien haben alle eine endliche Länge. Andererseits ist der Wertebereich der statischen Zeitkoordinate damit erschöpft. Das würde bedeuten, daß nach Verlauf einer endlichen Eigenzeit das physikalische Geschehen für einen Punkt aufhören würde, was offenbar unmöglich ist. Die Weltfläche kann keinen freien, im Endlichen liegenden Rand haben, entweder muß sie sich ins Unendliche erstrecken, oder sie ist endlich, muß aber dann überall geschlossen sein. Eine freie Grenze ist jedenfalls undenkbar. In diesem freien Rand steckt die Singularität der de Sitterschen Welt, denn für Randpunkte läßt sich die Forderung b) nicht in Gemeinschaft mit a) erfüllen.

Der freie Rand einer Fläche kann auf zwei Wegen aufgehoben werden. Die eine Möglichkeit ist die, daß man die Fläche über den Rand hinaus weiter fortsetzt. Dem entspricht in unserem Falle, wenn man die de Sittersche Welt nur als Ausschnitt aus der überall randlosen sich ins Unendliche erstreckenden Pseudokugel auffaßt. Die andere Möglichkeit besteht darin, daß man die Fläche so lange ver-

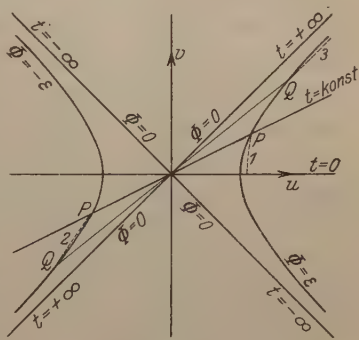


Fig. 6.

biegt, bis ihre Ränder zur Deckung gelangen, so daß sich schließlich eine überall geschlossene randlose Fläche ergibt. Allerdings werden dabei im allgemeinen Kanten und Spitzen entstehen. — So kann man z. B. einen durch zwei sich schneidende Geraden begrenzten Ausschnitt der Ebene zu einem Kegel verbiegen. Der freie Rand wird dabei aufgehoben, es bleibt nur ein singulärer Punkt übrig in Form der Spitze des Kegels. Ähnlich liegen die Verhältnisse in der de Sitterschen Welt. Wir können den rechten oberen Rand $t = +\infty$ (s. Fig. 6) mit dem linken unteren Rand $t = +\infty$ zusammenfallen lassen, so daß je zwei zentralsymmetrisch liegende Punkte vereinigt werden. Um die hierbei auftretende Spitze zu einer Kante einzudrücken (die dann ihrerseits wieder mit Leichtigkeit abgerundet werden kann), schneiden wir um die Spitze herum ein kleines Gebiet heraus und vereinigen die getrennten Teile wieder. Das heißt wir wollen nur bis zum Breitengrad $\Phi = \varepsilon$ vorwärtsdringen und nicht bis zum Äquator $\Phi = 0$. Wir lassen dann den rechten Hyperbelast $\Phi = \varepsilon$ mit dem linken Ast $\Phi = -\varepsilon$ zusammenfallen, so zwar, daß jeweils gleichzeitige Punkte zur Deckung kommen. In der Grenzkante, wo die rechte und linke Seite — also die Welt oberhalb und unterhalb des Äquators — miteinander zusammenhängen, liegt der „Massenhorizont“. Wir haben den Verlauf einer geodätischen Linie eingezeichnet (Fig. 6, gestrichelte Linie 1, 2, 3), angefangen vom Zeitpunkt $t = 0$. Der Massenpunkt erreicht, von der Geschwindigkeit 0 ausgehend, in beschleunigter Bewegung die Grenzkante und setzt seine Bewegung auf der unteren (linken) Hälfte fort, wobei seine früheren Bewegungsphasen in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen werden. Schließlich kommt er zur Ruhe, kehrt um, erreicht wieder den Massenhorizont usw. Der Bildpunkt springt bei jedem Erreichen der Grenzhyperbel auf die andere Seite und nähert sich unbegrenzt der Asymptote $t = +\infty$, ohne diese jemals zu erreichen.

Diese Konstruktion ist ziemlich künstlich, ohne daß sie durch irgend einen plausiblen physikalischen Grund gestützt werden könnte — darum auch unwahrscheinlich. Viel natürlicher ist es, in der vollständigen Pseudokugel die masseleere Lösung der kosmologischen Gleichungen zu erblicken und die de Sittersche Welt als Teil dieser Fläche zu betrachten. Dabei verlieren allerdings die statischen Koordinaten jede objektive Bedeutung. Auf allgemeinere kosmologische Möglichkeiten möchte ich in einer späteren Arbeit zu sprechen kommen.

Freiburg i. B., Physikalisches Institut, Juni 1923.

Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen ist eine Arbeit von Herrn Weyl erschienen (Phys. ZS. **24**, 230, 1923), in welcher

ebenfalls die Rotverschiebung in der de Sitterschen Welt berechnet wird. Trotzdem glaube ich, daß dadurch meine Untersuchung auch in ihrem speziellen Teil nicht überflüssig geworden ist, da unsere Annahmen über die Verteilung der materiellen Weltlinien nicht kongruent sind. Diese werden aus der 5-dimensionalen Pseudokugel durch ein Bündel von Ebenen herausgeschnitten, die eine gemeinsame, durch den Nullpunkt des 5-dimensionalen Koordinatensystems gehende Achse besitzen. Ich habe angenommen, daß diese Achse ins Innere des vom Nullpunkt ausgehenden 5-dimensionalen Nullkegels fällt. Man kann dann durch eine 5-dimensionale Lorentztransformation diese Gerade vertikal stellen, sie als v -Achse wählen und nun das Polarkoordinatensystem (29) einführen. Bei Herrn Weyl fällt aber diese Achse mit einer Mantellinie des Nullkegels zusammen, liegt also auf dem Nullkegel selber. Dann verliert offenbar auch das Koordinatensystem (29) seine Gültigkeit.

Kugelflächenförmige Doppelschichten in ionenhaltigen Flüssigkeiten.

Von A. Geymunt in Berlin.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 11. Juli 1923.)

§ 1. Die elektrische Aufladung, welche die dispergierten Teilchen einer kolloiden Lösung gegenüber dem Lösungsmittel aufweisen, ermöglicht nicht nur die Existenz solcher Lösungen überhaupt, sondern spielt in allen Vorgängen innerhalb derselben eine bedeutende Rolle. Ihre genaue Kenntnis ist daher Vorbedingung jeder rationellen Kolloidphysik.

Diese Aufladung entsteht dadurch, daß die eine Art der Ionen des Lösungsmittels von den Teilchen mit Vorliebe adsorbiert wird, wodurch eine konzentrische, teilweise Trennung der positiven und negativen Ionen entsteht. Obwohl zur Existenz der so entstandenen Doppelschicht die Kenntnis der Adsorptionskräfte notwendig ist, so kann man diese Schwierigkeit doch leicht umgehen durch die Annahme, daß die Adsorptionskräfte auf Ionen nur auf sehr geringe Entfernung hin wirken, und daß daher das Primäre bei der Bildung der Doppelschicht eine annähernd einschichtige Ionenkugelschale ist. Diese Annahme möchte ich auf alle Fälle — schon als Arbeitshypothese — festhalten. Dadurch wird nämlich die Erörterung dieser Doppelschichten in zwei Fragen geteilt, die ganz gesondert betrachtet werden können, was ja eine große Vereinfachung bedeutet. Die eine Frage lautet: Wie groß ist die Flächenladung bei gegebenen Teilchen und gegebenem Lösungsmittel? Dies ist die kausale Seite des Problems und soll nicht den Inhalt folgender Zeilen bilden. Wir nehmen vielmehr an, daß neben den Angaben über Teilchen und Lösungsmittel auch noch die spezifische Ladung der erwähnten Kugelschalen, σ , gegeben ist, und stellen die zweite Frage: Wie verteilen sich die Ionen um jedes kleine Teilchen von der Flächenladung σ ? Dies ist die formale Seite des Problems und soll Gegenstand meiner Arbeit sein. Nach Beantwortung der gestellten Frage möchte ich an Hand eines wichtigen kolloidphysikalischen Vorganges, der Kataphorese, eine Anwendung der Gleichungen geben.

Die Frage nach der Verteilung der Ionen kann auf die Frage nach der Verteilung des Potentials φ zurückgeführt werden, da nach dem Theorem von Boltzmann

$$c = c_0 e^{-\frac{\varphi F}{RT}}$$

(c = Konzentration der Kationen, F = Faradaysche Zahl, R = Gas-konstante, T = abs. Temperatur). c_0 ist die Konzentration der Kationen in der ursprünglichen Lösung, wo also das Potential Null gesetzt wird. Für die Anionen gilt dieselbe Gleichung, nur muß natürlich für F sein negativer Wert eingesetzt werden. Das Potential seinerseits berechnet sich aus der Poissonschen Gleichung

$$\Delta \varphi = - \frac{4 \pi \varrho}{\varepsilon}$$

(ϱ = Raumladung, ε = Dielektrizitätskonstante), wenn man bedenkt, daß ϱ mit den Konzentrationen der Ionen durch die Beziehung

$$\varrho = \Sigma Fc$$

zusammenhängt.

Die Auflösung der Differentialgleichung ist für die eindimensionale Betrachtung des öfteren gegeben worden, so durch Gouy¹⁾, Chapman²⁾ und Herzfeld³⁾. Die Differentialgleichung nimmt für diesen Fall einer ebenen Doppelschicht die Form an

$$\ddot{\varphi} = \frac{8 \pi F c_0}{\varepsilon} \sin \frac{F \varphi}{R T} = a \sin \alpha \varphi,$$

falls die Molkonzentration des als einwertig angenommenen Elektrolyten in genügender Entfernung von der Doppelschicht c_0 beträgt. Die Lösung der Gleichung lautet

$$\Im \frac{\alpha \varphi}{4} = A e^{-\beta r}.$$

Hier ist $\beta = \sqrt{a \alpha}$, r die senkrechte Entfernung von der Wand und A eine Konstante, die sich aus den Grenzbedingungen ergibt.

Auf den Fall einer kugelschalenförmigen Doppelschicht angewendet, ergibt sich die Differentialgleichung zu

$$\ddot{\varphi} + \frac{2}{r} \dot{\varphi} = a \sin \alpha \varphi, \quad (1)$$

wobei r den Radius bedeutet. Diese Gleichung läßt eine Lösung in endlicher Form nicht zu. Unsere Aufgabe besteht also darin, eine angenäherte Lösung zu finden, deren Richtigkeit unseren Anforderungen entspricht.

§ 2. Der Weg, auf welchem ich eine solche Lösung fand, führt über den erweiterten Begriff der schon erörterten Flächenladung σ . Dieselbe soll hier als mit dem Radius variabel aufgefaßt werden, und zwar folgenderweise: Man denke sich für die betreffende Entfernung

¹⁾ Gouy, Journ. de phys. (4) 9, 457, 1910.

²⁾ Chapman, Phil. Mag. 25, 475, 1913.

³⁾ Herzfeld, Physik. ZS. 21, 28, 1920.

vom Mittelpunkt r die Kugelfläche mit dem Radius r gezeichnet und fasse die algebraische Summe der innerhalb derselben befindlichen elektrischen Ladungen ins Auge. Diese Summe durch $4\pi r^2$ dividiert, ergibt die „Flächenladung“ σ für das betreffende r . σ wird für den Radius des (kugelförmig gedachten) kolloiden Teilchens r_0 eine willkürliche Größe σ_0 haben. Deren Größe ist, wie schon gesagt, von den Adsorptionskräften abhängig und spielt in dieser Betrachtung einfach die Rolle einer Integrationskonstanten. Mit wachsendem r wird nun σ sehr rasch abnehmen, um sich asymptotisch dem Wert Null zu nähern, der streng erst bei $r = \infty$ erreicht wird.

Die Flächenladung hat natürlich auch bei der ebenen Doppelschicht eine Bedeutung, da sie allgemein definiert ist durch die Beziehung

$$\dot{\varphi} = - \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon}.$$

Aus den oben gegebenen Gleichungen ergibt sich für diesen eindimensionalen Fall

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{2\pi} \sqrt{\frac{a}{\alpha}} \sin \frac{\alpha\varphi}{2}, \quad (2)$$

also eine reine Abhängigkeit vom Potential. Die Entfernung von der Wand fällt hier ganz heraus, da ja deren Nullpunkt beliebigen Orts angenommen werden kann. Die Beziehung zwischen σ und φ im Falle der dreidimensionalen Betrachtung muß dagegen — falls sie keine Integrationskonstante enthält — noch r explizite enthalten, da deren Nullpunkt nicht willkürlich verschoben werden kann, sondern in den Mittelpunkt der Kugel fällt. Hier ist es mit anderen Worten für den Wert von σ nicht gleichgültig, ob das zugehörige φ bei dem oder jenem r vorhanden ist. Soviel ist nun sicher, daß diese Beziehung eine solche Form haben muß, daß sie für große r -Werte die Form von (2) annimmt. Diese Bedingung genügt jedoch noch nicht, um sie zu erhalten.

Nun läßt sich außer dem Grenzfall: r sehr groß noch ein weiterer finden, nämlich: φ sehr klein. [Dieser Fall wird auch in einer kürzlich erschienenen Arbeit von Debye¹⁾ behandelt.] Die Differentialgleichung nimmt dann die Form an:

$$\ddot{\varphi} + \frac{2}{r} \dot{\varphi} = a\alpha\varphi.$$

Deren Lösung ist bekanntlich

$$\varphi = \frac{A}{r} e^{-\beta r},$$

¹⁾ Debye, Physik. ZS. 24, 185, 1923.

falls φ für $r = \infty$ verschwinden soll. Da wir uns zunächst mit σ beschäftigen, so müssen wir daraus φ bilden und erhalten so

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{4\pi} \left(\beta + \frac{1}{r} \right) \varphi. \quad (3)$$

Es soll nun die gesuchte Beziehung nicht nur für große r in (2), sondern auch für kleine φ in (3) übergehen. Zwar ist damit die Beziehung auch nicht streng gegeben, jedoch wird jede derselben einen gewissen Grad der Wahrscheinlichkeit für ihre angenäherte Richtigkeit besitzen. Selbstverständlich muß sie nachträglich irgendwie verifiziert werden. Wir setzen die einfachste dieser Beziehungen, nämlich

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{2\pi} \left(\sqrt{\frac{a}{\alpha}} \sin \frac{\alpha \varphi}{2} + \frac{\varphi}{2r} \right). \quad (4)$$

Diese ist in der Tat sowohl von φ wie von r abhängig. Außerdem sieht man, daß sie für

$$\beta r \gg 1$$

in (2), für

$$\alpha \varphi \ll 1$$

in (3) übergeht, was ja die Bedingungen waren. Aus der ersten dieser Ungleichungen ist ersichtlich, daß nicht nur für große Radien das Problem sich der eindimensionalen Behandlung nähert, sondern auch für große β -Werte. Da β der Quadratwurzel aus der Ionenkonzentration proportional ist, so sieht man, daß es auf das Verhältnis der Größe des kolloiden Teilchens zur mittleren Entfernung¹⁾ der Ionen ankommt, was ja auch selbstverständlich ist.

Bevor wir unseren Ausdruck für σ von der physikalischen Seite her diskutieren, muß er, wie schon erwähnt, erhärtet werden. Daß er für kleine φ -Werte gültig ist, haben wir schon gesehen, es kommen daher im folgenden nur größere Potentiale in Betracht. Hier sind drei Fälle zu unterscheiden:

1. $\beta r \gg 1$; der erste Summand überwiegt, Gültigkeit schon nachgewiesen.

2. $\beta r \ll 1$; der erste Summand verschwindet neben dem zweiten, wir haben einfach

$$\sigma = \frac{\varepsilon \varphi}{4\pi r}.$$

Physikalisch hat dieser Fall den Sinn, daß die Ionenkonzentration neben dem kolloiden Teilchen zu vernachlässigen ist, die Gesamtladung ist also praktisch konstant und

$$\sigma = \frac{J_0}{4\pi r^2},$$

¹⁾ Genauer zur 1,5ten Potenz derselben.

wenn J_0 die Ladung des Teilchens bedeutet. Es resultiert

$$\varphi = \frac{J_0}{\varepsilon r}$$

das Potential einer Kugel im Dielektrikum.

3. $\beta r \sim 1$; die Größenordnung der beiden Terme ist gleich und die Gültigkeit ist nicht ohne weiteres anzunehmen¹⁾. Ist sie nachgewiesen, so kann man dazu übergehen, in ähnlicher Weise auch die Abhängigkeit des Potentials von der Entfernung allein anzugeben, obwohl schon der Ausdruck (4) in der Kolloidphysik recht brauchbar ist. Zu diesem Nachweis kann man folgende zwei Wege einschlagen:

a) Die Differentialgleichung zweiter Ordnung (1) läßt sich in zwei Differentialgleichungen erster Ordnung mit zwei abhängigen Variablen überführen. Man kann sie auf die Form bringen:

$$\frac{d(r^2 \varphi)}{dr} = ar^2 \sin \alpha \varphi.$$

Führt man als zweite Variable $J = 4\pi r^2 \sigma$ ein, so haben wir wegen

$$\varphi = -\frac{4\pi\sigma}{\varepsilon} \quad J = -\frac{J}{\varepsilon r^2} \quad (5)$$

und andererseits

$$\dot{J} = -\varepsilon ar^2 \sin \alpha \varphi. \quad (6)$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt die dritte:

$$\frac{d\varphi}{dJ} = \frac{J}{\varepsilon^2 ar^4 \sin \alpha \varphi}.$$

Wir wollen daraus φ nach der Taylorsche Reihe entwickeln und mit dem zweiten Glied abbrechen. Man muß dabei beachten, daß auch r von J abhängt. Es ergibt sich:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{J_0}{\varepsilon^2 ar_0^4 \sin \alpha \varphi_0} (J - J_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon^2 ar_0^4 \sin \alpha \varphi_0} - \frac{J_0^2 \alpha \cos \alpha \varphi_0}{\varepsilon^4 a^2 r_0^8 \sin^3 \alpha \varphi_0} + \frac{4J_0}{\varepsilon^3 a^2 r_0^7 \sin^2 \alpha \varphi_0} \right) (J - J_0)^2 + \dots$$

Diese Gleichung muß auch für $r = \infty$ gültig bleiben, wo sowohl φ wie J verschwinden. Damit ist über die Integrationskonstante φ_0 verfügt, indem $\varphi = J = 0$ gesetzt wird. In der so erhaltenen Gleichung kann man die Nullindizes wieder weglassen, da ja jeder Punkt als r_0 angenommen werden kann, und man erhält eine Beziehung zwischen φ ,

¹⁾ Streng genommen, sind die beiden Terme von gleicher Ordnung, wenn βr entsprechend kleiner als 1 ist, nämlich wegen der \sin -Funktion, welche aber in der Praxis hinreichend klein bleibt.

J und r , welche (natürlich nur angenähert, da mit dem zweiten Glied abgebrochen wurde) der Differentialgleichung (1) genügt. Ist also (4) richtig, so muß sie angenähert dasselbe leisten wie die Gleichung

$$\varphi = \frac{J^2}{2\varepsilon^2 a r^4 \sin \alpha \varphi} + \frac{J^2 \alpha \cos \alpha \varphi}{2 a^2 r^8 \varepsilon^4 \sin^3 \alpha \varphi} - \frac{2 J^3}{\varepsilon^3 a^2 r^7 \sin^2 \alpha \varphi}. \quad (7)$$

Wir verfahren jetzt so, daß für willkürlich angenommene Werte für die Konzentration c_0 , die Entfernung vom Mittelpunkt r und das Potential daselbst φ , J bestimmt wird einerseits aus der mit (4) identischen Beziehung

$$J = 2 \varepsilon r^2 \sqrt{\frac{a}{\alpha}} \sin \frac{\alpha \varphi}{2} + \varepsilon r \varphi, \quad (8)$$

andererseits aus (7). Von einer richtigen Übereinstimmung kann, wie gesagt, nicht immer die Rede sein, da sowohl (4) wie (7) nur angenäherte Beziehungen sind, man wird jedoch sehen, daß die beiden Werte für J der Größenordnung nach recht befriedigend übereinstimmen (häufig auch zahlenmäßig).

b) Eine andere Methode zur Verifikation von (4) bzw. (8) besteht darin, daß man letztere nach r differenziert, J und φ aus (5) und (6) einsetzt und zusieht, ob die so erhaltene Gleichung stimmt. Die einfache Rechnung ergibt so

$$-\varepsilon a r^2 \sin \alpha \varphi = 4 \varepsilon r \sqrt{\frac{a}{\alpha}} \sin \frac{\alpha \varphi}{2} - \beta \cos \frac{\alpha \varphi}{2} J + \varepsilon \varphi - \frac{J}{r} \quad (9)$$

Wir werden sehen, daß die beiden Seiten der Gleichung (9) von derselben Größenordnung sind und häufig sogar zahlenmäßige Übereinstimmung zeigen. Die zweite Methode ist der ersten insofern das Gegenstück, als bei der ersten die Differentialgleichung mittels der Taylorschen Reihe integriert und die Übereinstimmung mit unserem (generisch schon begründeten) Ansatz erwiesen wird, während bei der zweiten die gesetzte Lösung differenziert und so ihre Übereinstimmung mit der Differentialgleichung gezeigt wird. Da letztere Methode keine Vernachlässigung, wie der Abbruch mit dem zweiten Glied, erfordert, ist sie überzeugender als die erste.

Das Resultat der Rechnungen soll kurz tabellarisch zusammengestellt werden. Als angenommener Konzentrationsbereich dient 0,01 molar bis 0,01 millimolar. Als Beispiele für Radien der kolloiden Teilchen nehmen wir 10^{-5} , 10^{-6} und 10^{-7} an. Dies ist das ultramikroskopische bzw. ultramikroskopisch nicht mehr sichtbare (sogenannte amikronische) Gebiet. Die mikroskopischen Größen (über 10^{-4} cm) unterliegen dem Grenzbereich $\beta r \gg 1$, brauchen also nicht verifiziert zu werden. Als Beispiele für das Potential seien 0,18 und 0,30 Volt

angenommen. Je kleiner dasselbe, um so mehr gilt die streng richtige Beziehung (3). Deren Gültigkeitsbereich beginnt allerdings erst unter 0,02 Volt. Das Potential sei negativ angenommen. Ist es positiv, so kehren sich die Vorzeichen aller Glieder aller Gleichungen um, so daß alles beim alten bleibt. Zur Rechnung sei noch bemerkt, daß Gleichung (7) für große negative φ -Werte ($\sin \varphi = -\cos \varphi$) in die einfachere

$$\alpha J^2 + 4 \varepsilon r J^3 - \varepsilon^2 a r^4 \sin \alpha \varphi \cdot J^2 + 2 \varepsilon^4 a^2 r^8 \sin^2 \alpha \varphi \cdot \varphi = 0$$

übergeht. Da das Glied mit J^3 häufig nur Korrektionsglied wird, so setzt man in J^3 den Wert von J aus (8) ein und die Beziehung reduziert sich zu einer Gleichung zweiten Grades.

Wir führen nun die Rechnungsergebnisse an:

c_0 in Mol/cm ³	r in cm	φ in abs. ESE	βr	J aus Gl. (8)	J aus Gl. (7)	Linke Seite der Gl. (9)	Rechte Seite der Gl. (9)
10^{-8}	10^{-6}	$-6 \cdot 10^{-4}$	0,10	$-7,4 \cdot 10^{-8}$	$-4,0 \cdot 10^{-8}$	$+4,8 \cdot 10^{-2}$	$+11 \cdot 10^{-2}$
10^{-7}	10^{-6}	$-6 \cdot 10^{-4}$	0,32	$-1,3 \cdot 10^{-7}$	$-1,1 \cdot 10^{-7}$	+0,48	+0,69
10^{-6}	10^{-6}	$-6 \cdot 10^{-4}$	1,0	$-3,0 \cdot 10^{-7}$	$-3,3 \cdot 10^{-7}$	+4,8	+5,5
10^{-5}	10^{-6}	$-6 \cdot 10^{-4}$	3,2	$-8,8 \cdot 10^{-7}$	$-10 \cdot 10^{-7}$	+48	+50
10^{-6}	10^{-7}	$-6 \cdot 10^{-4}$	0,10	$-7,4 \cdot 10^{-9}$	$-4,0 \cdot 10^{-9}$	$+4,8 \cdot 10^{-2}$	$+11 \cdot 10^{-2}$
10^{-8}	10^{-5}	-10^{-3}	1,0	$-2,8 \cdot 10^{-5}$	$-4,1 \cdot 10^{-5}$	$+5,98 \cdot 10^2$	$+5,91 \cdot 10^2$
10^{-7}	10^{-5}	-10^{-3}	3,2	$-8,9 \cdot 10^{-5}$	$-13 \cdot 10^{-5}$	$+5,9 \cdot 10^3$	$+5,9 \cdot 10^3$
10^{-6}	10^{-5}	-10^{-3}	10	$-2,8 \cdot 10^{-4}$	$-4,1 \cdot 10^{-4}$	$+5,9 \cdot 10^4$	$+5,9 \cdot 10^4$
10^{-7}	10^{-7}	-10^{-3}	0,032	$-1,7 \cdot 10^{-8}$	$-1,4 \cdot 10^{-8}$	+0,60	+1,1
10^{-5}	10^{-7}	-10^{-3}	0,32	$-9,6 \cdot 10^{-8}$	$-13 \cdot 10^{-8}$	+60	+63

Da aus diesen Zahlen die Brauchbarkeit der Gleichung (8) hervorgeht, so wollen wir nach demselben Prinzip auch die Beziehung zwischen φ und r (ohne Berücksichtigung der Ladung) aufstellen. Hierbei verzichten wir auf eine spezielle Verifizierung, indem aus obigen Darlegungen die Brauchbarkeit nicht nur der Gleichung (8), sondern, wie es uns scheint, auch des angewandten Prinzips gefolgert werden kann. Die Formel muß also folgende Eigenschaften haben. Für große Radien soll sie übergehen in

$$\Im g \frac{\alpha \varphi}{4} = A e^{-\beta r},$$

für kleine φ dagegen in

$$\varphi = \frac{A}{r} e^{-\beta r}.$$

Außerdem ist noch eine Bedingung zu stellen. Für $c = 0$ haben wir eine geladene Kugel, deren Potential (für beliebige φ -Werte)

$$\varphi = \frac{A}{r}$$

betragen muß. Diesen Anforderungen genügt folgende Beziehung

$$4r \sqrt{\frac{a}{\alpha}} \operatorname{I}_0 \frac{\alpha \varphi}{4} + \varphi = A \frac{1 + \beta r}{r} e^{-\beta r}. \quad (10)$$

Der Übergang in die Grenzformeln für $c = \beta = a = 0$, sowie für $\alpha \varphi \ll 1$ ist ohne weiteres klar. Für $\beta r \gg 1$ geht sie über in

$$\operatorname{I}_0 \frac{\alpha \varphi}{4} = A \frac{\alpha}{4r} e^{-\beta r}.$$

Nun ändert sich $e^{-\beta r}$ für ein gewisses Δr immer in demselben Verhältnis, unabhängig vom absoluten Wert von r , dagegen bleibt der Ausdruck $\alpha 4r$ für dasselbe Δr um so eher konstant, je größer r ist. Der Koeffizient von $e^{-\beta r}$ nähert sich also für endliche Änderungen von r mit wachsendem Absolutwert desselben einer Konstanten, was unsere Forderung war.

§ 3. Die Formeln (4) und (10) bilden das Resultat unserer Untersuchungen.

Der Zusammenhang beider erhellt aus der Überlegung, daß es je nach der Höhenlage der Potentiale (und damit der Ladungen) unendlich viele Verläufe der letzteren gibt. Falls man für einen gewissen Wert von r das Potential kennen will, muß man den zugehörigen Wert der Ladung angeben und dann Formel (8) gebrauchen oder ein gewisses Parameter A angeben, wodurch die Höhenlage der Kurve charakterisiert wird (und das z. B. durch ein zusammengehöriges Wertepaar von r und φ zu berechnen ist), wonach φ aus Formel (10) ermittelt werden kann. Für den praktischen Gebrauch sei hier noch angegeben, daß ε (für Wasser) = 81 ist; a ist = $9 \cdot 10^{10}$ C, falls man C , die Konzentration in Mol/Liter angibt; $\alpha = 1,2 \cdot 10^4$ und $\varphi = \frac{V}{300}$, wenn V das Potential in Volt ist. J und σ ergeben sich dann in absoluten Einheiten.

Zur Beantwortung mancher Fragen genügt (8) allein. So habe ich gezeigt¹⁾, wie man das Massenwirkungsgesetz auf kolloide Elektrolyte anwenden kann. Da hier energetische Betrachtungen maßgebend sind, so kommt es auf den besonderen, durch (10) dargestellten Verlauf nicht an. Wichtig ist nur die sogenannte Dicke der Doppelschicht, eine fingierte Größe, die die Dicke jener ideellen, aus zwei konzentrischen Kugelschalen bestehenden Doppelschicht angibt, welche dieselbe Ladung und dasselbe Potential hat, wie die

¹⁾ Gyemant, Die elektrolytische Dissoziation ionogener Kolloide; Kolloid-ZS. 33, 9, 1923.

wirkliche, diffuse Doppelschicht. Ist die Flächenladung σ_0 und der Radius des kolloiden Teilchens r_0 , so ist das Potential einer ideellen Doppelschicht von der Dicke d

$$\varphi_0 = \frac{4\pi r_0^2 \sigma_0}{\varepsilon} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_0 + d} \right).$$

Daraus

$$\sigma_0 = \frac{\varepsilon \varphi_0 (r_0 + d)}{4\pi r_0 d}.$$

Setzt man diesen Ausdruck dem Wert von σ_0 aus (4) gleich, so berechnet sich die Dicke zu

$$d = \frac{1}{2} \sqrt[2]{\frac{\alpha}{a}} \frac{\varphi_0}{\sin \frac{\alpha \varphi_0}{2}}. \quad (11)$$

Sie ist der Quadratwurzel aus der Konzentration umgekehrt proportional, ein in der Literatur schon oft betonter Umstand. Neu ist die Unabhängigkeit vom Radius, sowie die besondere Form der Abhängigkeit vom Potential. Der Anschaulichkeit halber seien hier einige Werte zusammengestellt. Es beträgt

$$d = \frac{6,1 \cdot 10^{-7} V}{\sqrt{C \sin 20 V}},$$

wo V das Potential in Volt und C die Konzentration in Mol Liter ist.

$\downarrow C \sqrt{V}$	0,025	0,05	0,10	0,20
10^{-4}	$2,93 \cdot 10^{-6}$	$2,58 \cdot 10^{-6}$	$1,68 \cdot 10^{-6}$	$4,47 \cdot 10^{-7}$
10^{-3}	$9,27 \cdot 10^{-7}$	$8,16 \cdot 10^{-7}$	$5,30 \cdot 10^{-7}$	$1,41 \cdot 10^{-7}$
10^{-2}	$2,93 \cdot 10^{-7}$	$2,58 \cdot 10^{-7}$	$1,68 \cdot 10^{-7}$	$4,47 \cdot 10^{-8}$

Mit steigendem Potential nimmt die Dicke der Doppelschicht zunächst ganz allmählich, dann immer stärker ab. Die Abhängigkeit der Dicke von der Flächenladung ist mit Hilfe der Gleichung (4) leicht zu berechnen.

Zum Schluß will ich an einem Beispiel zeigen, wie ich mir die Anwendung der Gleichungen denke. Für das Problem der Katalyse — der Wanderung der kolloiden Teilchen im elektrischen Gefälle — ist die Frage der Abhängigkeit des sogenannten elektrokinetischen Potentialsprunges ξ von der Konzentration von großem Interesse. Unter ξ versteht man die Potentialdifferenz zwischem dem Innern der Lösung ($\varphi = 0$) und jener Kugelschale, an der die Flüssigkeit beim Wandern des Teilchens zerreißt. Daß eine dünne Flüssigkeitslamelle vom Teilchen mitgenommen wird, ist gemäß der

Theorie von H. Freundlich¹⁾ als sicher anzunehmen. Diese Potentialdifferenz ist es, welche für die Kataphorese verantwortlich ist, sie ist nach Helmholtz²⁾ der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit proportional. Diese letztere ist nun leicht experimentell zu bestimmen und wurde — auch in der Abhängigkeit von der Konzentration — öfters durchgeführt. Daraus läßt sich auch die Kurve ξ —Konzentration feststellen. Sie verläuft so, daß ξ mit steigender Konzentration stets zunimmt, um bei einer gewissen Konzentration (0,1 bis 0,01 molar) durch ein Maximum zu gehen und dann wieder abzunehmen. Qualitativ ist der Verlauf von Freundlich so gedeutet, daß die Ladung des Teilchens mit zunehmender Konzentration steigt, daher der aufsteigende Ast. Da die Dicke der Doppelschicht mit zunehmender Konzentration — wie wir auch sahen — abnimmt, muß an der Zerreißungsstelle das Potential doch wieder abnehmen, daher der absteigende Ast. Ich möchte nun zeigen, daß man auf Grund der obigen Gleichungen diesen Verhältnissen leicht auch quantitativ nachgehen kann und dabei — in Übereinstimmung mit den Freundlichschen Annahmen — zu Kurven gelangt, die den experimentellen durchaus ähnlich verlaufen.

Wir müssen dabei gewisse Voraussetzungen machen über die Abhängigkeit des σ_0 von der Konzentration; das ist jene (kausale) Seite des Doppelschichtproblems, die wir hier von den Betrachtungen ausgeschaltet haben. Es sei also angenommen, daß die Ionen nach Maßgabe der Adsorptionsisotherme adsorbiert werden, eine Annahme, die eigentlich experimentell noch nicht gestützt ist, da die Isotherme sich stets auf undissoziierte Moleküle bezieht. Wir machen aber hier, wie schon anderswo (l. c) diese Annahme. Als Adsorptionsisotherme sei die Langmuirsche³⁾ angenommen. Sie sei von der Form

$$\sigma_0 = \frac{10^9 c_0}{1 + 10^4 c_0},$$

hier ist sofort die Flächendichte zu berechnen, die ja den adsorbierten Ionen proportional ist. Wir berücksichtigen einen Konzentrationsbereich von $c_0 = 10^{-9}$ bis 10^{-4} (1 mikromolar bis 0,1 molar) und berechnen nach obiger Formel σ_0 für jeden Wert von c_0 (in Zehnerpotenzen ansteigend). Dann wird mittels (4) φ_0 an der Oberfläche des kolloiden Teilchens berechnet (r_0 zu 10^{-5} gesetzt). Alle diese Werte sind unten tabellarisch zusammengestellt. Nun müssen wir die Zerreißungsschicht in eine willkürliche Entfernung von der Oberfläche

¹⁾ Freundlich, Kapillarchemie, S. 339 ff. Leipzig 1922.

²⁾ Helmholtz, Wied. Ann. 7, 337, 1879.

³⁾ Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 2221, 1916.

setzen; da hierüber nichts bekannt ist, nehmen wir sie in diesem Beispiel $7,5 \cdot 10^{-8}$ cm an (in Wirklichkeit dürften vielleicht etwas höhere Werte vorkommen). Bezeichnet man diese Entfernung mit Δr , so ergibt sich aus (10) für jede Konzentration

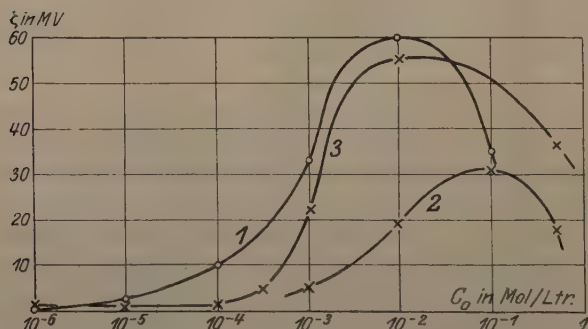
$$\frac{4r_0 \sqrt{\frac{a}{\alpha}} \operatorname{Eg} \frac{\alpha \varphi_0}{4} + \varphi_0}{4r_0 \sqrt{\frac{a}{\alpha}} \operatorname{Eg} \frac{\alpha \xi}{4} + \xi} = e^{\beta \cdot \Delta r},$$

da hier Δr neben r_0 zu vernachlässigen ist. Bei größeren Konzentrationen hat man einfach

$$\frac{\operatorname{Eg} \frac{\alpha \varphi_0}{4}}{\operatorname{Eg} \frac{\alpha \xi}{4}} = e^{\beta \cdot \Delta r}.$$

Aus dieser Formel läßt sich ξ für jede Konzentration berechnen. Wir geben nun die Resultate:

C_0 in Mol/Liter	σ_0 in abs. Einh.	φ_0 (abs.)	ξ	
			abs. Einh.	Millivolt
10^{-6}	1	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,36
10^{-5}	10	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	2,3
10^{-4}	10^2	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	10
10^{-3}	10^3	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	33
10^{-2}	$9 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	60
10^{-1}	$5 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	36



Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentials (ξ) von der Ionenkonzentration.

1 = theoretische Kurve, 2 = Kaolin in NaCl, 3 = Schwespat in BaCl₂.

Die Abhängigkeit des ξ von der Konzentration haben wir auch in Kurvenform aufgetragen (Kurve 1). Der Form nach (wenn auch nicht den absoluten Beträgen nach, was ja gar nicht notwendig ist),

stimmt sie gut mit Kurve 2, welche die Abhängigkeit des ζ von Kaolin in der Abhängigkeit von der Konzentration von NaCl zeigt. Etwas abweichend ist die Form der Kurve 3 (ζ des BaSO_4 in Abhängigkeit von der Bariumionenkonzentration), bei der aber ein zweiwertiger Elektrolyt wirkt. [Beide Kurven sind von mir experimentell bestimmt ¹⁾].

Es besteht natürlich die Möglichkeit, daß man unter Zugrundelegung der Theorie aus experimentellen Kurven auf die tatsächliche Form der Ionenadsorptionsisotherme schließen kann, die ja unmittelbar nicht zu bestimmen ist.

Zusammenfassung.

1. Der Verteilung des Potentials bei kugelschalenförmigen Doppelschichten in ionenhaltigen Lösungen liegt eine Differentialgleichung zugrunde, die allgemein eine Integration in geschlossener Form nicht zuläßt.

2. Durch Betrachtung gewisser Grenzfälle läßt sich eine angenäherte Lösung finden, deren praktische Übereinstimmung mit der Differentialgleichung nachgewiesen wird.

3. Die so gewonnenen Beziehungen zwischen Potential und Entfernung vom Kugelmittelpunkt finden bei manchen kolloidphysikalischen Problemen Verwendung. Hier wird die Berechnung der „Dicke“ der Doppelschicht aus Potential und Ionenkonzentration, sowie die Abhängigkeit des der Kataphorese zugrunde liegenden elektrokinetischen Potentials von der Ionenkonzentration erörtert.

¹⁾ Gyemant, ZS. f. phys. Chem. **103**, 260, 1923.

Über sensibilisierte Fluoreszenz von Gasen.

Von G. Cario u. J. Franck in Göttingen.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1923.)

Klein und Rosseland¹⁾ haben durch thermodynamische Überlegungen bewiesen, daß bei Zusammenstößen angeregter Atome mit Elektronen, Atomen und Molekülen strahlungslose Übergänge auftreten können, wobei die abgegebene Energie als Bewegungsenergie der zusammenstoßenden Gebilde sich wiederfindet. Sie nannten einen solchen Zusammenstoß einen Stoß zweiter Art. In sinngemäßer Erweiterung dieser Theorie haben dann die Verfasser²⁾ gezeigt, daß die Anregungsenergie zu den verschiedensten energetischen Umsetzungen verwandt werden kann. Diese Auffassung ließ sich sowohl durch das damals vorliegende Versuchsmaterial stützen, als auch durch neue Experimente bestätigen. Ein besonders deutlicher Nachweis für einen solchen Vorgang läßt sich erhalten, wenn man ein Gemisch zweier Gase mit einer Lichtsorte bestrahlt, die nur von einer Komponente des Gemisches absorbiert wird, während die andere Komponente des Gemisches durch die beim Zusammenstoß übertragene Anregungsenergie Veränderungen erfährt. Sind die Veränderungen chemischer Natur, so kommen wir zu der Gruppe der sensibilisierten photochemischen Reaktion, bzw., wenn der chemische Prozeß der Primärprozeß ist, zur Umkehrung dieses Effektes, nämlich zur Chemilumineszenz, die von Haber und Zisch³⁾, sowie Zocher und Kautsky⁴⁾ eingehend studiert ist. Betrachten wir unter geeigneten Bedingungen Gemische von einatomigen, nicht miteinander reagierenden Gasen, so zeigt sich die Übertragung der Quantenenergie von einer Atomsorte auf die andere durch das Auftreten der sensibilisierten Fluoreszenz.

Um dieselbe zu erhalten, sind folgende Vorbedingungen zu erfüllen: Die Komponente des Gasgemisches, die das eingestrahlte Licht absorbiert, muß hierdurch eine Anregungsenergie erhalten, die gleich oder größer ist, als mindestens eine Anregungsstufe der zweiten Atomsorte, an der die sensibilisierte Fluoreszenz beobachtet werden soll. Die Drucke sind so zu wählen, daß die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen von gleicher Größenordnung wie die mittlere

¹⁾ Klein und Rosseland, ZS. f. Phys. **4**, 46, 1921.

²⁾ J. Franck, ebenda **9**, 259, 1922. G. Cario, ebenda **10**, 185, 1922. G. Cario u. J. Franck, ebenda **11**, 161, 1922.

³⁾ Haber und Zisch, ebenda **9**, 302, 1922.

⁴⁾ Zocher und Kautsky, ebenda **9**, 267, 1922.

Lebensdauer des Anregungszustandes ist. Das eingestrahlte monochromatische Licht muß genügend intensiv sein und stark absorbiert werden. Die Temperatur muß so niedrig sein, daß kein Temperaturleuchten der Gase auftritt. Dann beobachtet man, daß als sensibilisierte Fluoreszenz alle diejenigen Spektrallinien des die Strahlung nicht absorbierenden Gases auftreten, die eine kleinere Anregungsenergie haben, als das $h\nu$ der auffallenden Strahlung. Dagegen treten die Spektrallinien, die zu ihrer Anregung mehr Energie verbrauchen, nicht auf. Die Resultate, die bisher für Gemische von Quecksilber- und Thalliumdampf, sowie für Quecksilber- und Silberdampf bei Bestrahlung mit Licht der Quecksilberlinie 2536,7 Å erhalten wurden, stehen bis auf Einzelheiten, die in dieser Abhandlung näher behandelt werden, mit den Überlegungen im Einklang. Man kann daher diese Art der Anregung der Fluoreszenz von Gasen als Hilfsmittel für die Festlegung von Serienbeziehungen benutzen, da sie festzustellen gestattet, welche Spektrallinien durch eine Energie, die kleiner ist als eine vorgegebene, angeregt werden können. Resultate, die unter Benutzung dieses Hilfsmittels hier im Institut über das Serienschema des Bleis und des Wismuts gewonnen worden sind, werden demnächst als Dissertation erscheinen.

In der vorliegenden Arbeit handelt es sich dagegen um ein genaueres Studium der Elementarprozesse, das zum Teil erst möglich wurde, als es gelang, die Lichtstärke der sensibilisierten Fluoreszenz wesentlich zu steigern. Die spezielle Problemstellung mag aus einem Gedankenexperiment hervorgehen. Wir betrachten dazu ein Gasgemisch, bestehend aus den Komponenten A und B mit den Atomgewichten m und m_1 . Das Gas A habe als langwelligstes Glied der Absorptionsreihe eine Linie der Frequenz ν , die entsprechende Linie des Gases B habe die Frequenz ν_1 .

In der Fig. 1 sind die Anregungsenergien dieser Linien in der üblichen Weise schematisch durch Längen dargestellt, die sich wie $1:3/4$ verhalten. Bestrahlen wir dieses Gasgemisch unter Innehaltung der oben angegebenen Bedingungen mit Licht der Frequenz ν , so wird neben ν auch ν_1 in Fluoreszenz auftreten. Dabei muß der Elementarakt der Energieübertragung eines angeregten A -Atoms auf ein B -Atom beim Zusammenstoß so stattfinden, daß $1/4 h\nu$ in Translationsenergie der beiden zusammenstoßenden Atome A und B überführt wird. Ist die Temperatur so niedrig, daß die kinetische Energie

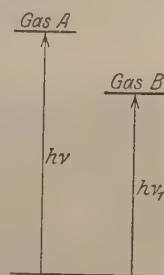


Fig. 1.

der Wärmebewegung klein ist gegenüber $h\nu$, so erhält das Atom außer seiner Anregungsenergie eine kinetische Energie

$$\frac{1}{2} m_1 v^2 = \frac{h\nu}{4} \cdot \frac{1}{1 + \frac{m_1}{m}}.$$

Das auf diese Weise abnorm schnelle angeregte B -Atom wird daher eine durch Dopplereffekt verstimmte Frequenz ν_2 aussenden, wobei

$$\nu_2 = \nu_1 \left(1 + \frac{v_1}{c} \cos \varphi \right)$$

ist, die von den anderen praktisch ruhenden B -Atomen nicht absorbiert wird. Der Nachweis einer solchen Frequenzverstimmung durch Dopplereffekt wird im zweiten Teil der Arbeit geführt.

Bestrahlen wir in einem zweiten Versuch das gleiche Gasgemisch mit der Frequenz ν_1 , so darf eine Emission von ν nur erfolgen, wenn die Temperatur des Gases so hoch ist, daß die zur Anregung von A fehlende Energiedifferenz $\frac{h\nu}{4}$ aus der kinetischen Relativenergie beim Zusammenstoß entnommen werden kann. Da dieser Effekt sich leichter nachweisen läßt, als der vorher erwähnte Dopplereffekt, und hierüber mehr Versuche angestellt sind, so soll er zuerst beschrieben werden.

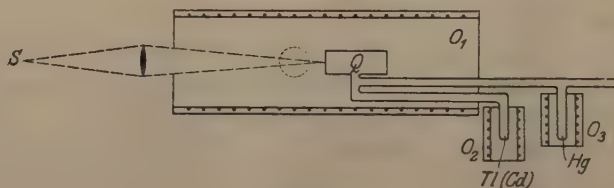


Fig. 2.

Die Versuche wurden mit den Gemischen Quecksilber und Thallium, sowie Quecksilber und Cadmium durch Bestrahlung mit Licht der Absorptionslinie des Quecksilbers $2536,7 \text{ \AA}$ ausgeführt. Die Versuchsanordnung war im Prinzip dieselbe wie in der Arbeit von Cario.

Ein Quarzgefäß Q mit planen, klaren Endflächen befand sich mit seinem Hauptteil in einem elektrischen Ofen O_1 , der eine Temperatur von gut 800°C zu erreichen gestattete. Zwei Ansätze des Quarzgefäßes ragten thermisch geschützt aus dem Ofen O_1 heraus. Der eine führte mittels eines Knies in den Ofen O_2 . Der in O_2 befindliche Teil wurde mit Thallium bzw. Cadmium beschickt. Der zweite Ansatz führte zur Pumpenanordnung und mittels eines T-Stückes in den Ofen O_3 . Das in diesen hineinragende T-Stück enthält einige

Kubikzentimeter flüssiges Quecksilber. Die plane Oberfläche des Quarzgefäßes wurde mittels einer Linse meistens mit dem Gesamtlicht einer Quecksilberlampe bestrahlt, bei der durch Anbringung eines Elektromagneten, sowie durch starke Kühlung durch einen Luftstrom dafür gesorgt war, daß die Linie $2536,7 \text{ \AA}$ keine Selbstumkehr zeigte. Hierauf kam es ganz besonders an. Denn der Druck des Quecksilbers im Quarzgefäß Q wurde so gewählt, daß nur der Kern der Linie $2536,7 \text{ \AA}$ eine starke Oberflächenresonanz hervorrief. Das wurde erreicht, indem O_3 auf 100° C gebracht wurde.

Fig. 3 zeigt ein Spektrogramm, das mit weit geöffnetem Spalt des Spektrographen S gewonnen wurde, wenn im Quarzgefäß sich nur Quecksilber befand. Der Einfluß der Selbstumkehr der Linie $2536,7 \text{ \AA}$ ist deutlich sichtbar. Das obere Spektrum zeigt nur die monochromatischen Bilder des Quarzgefäßes, die durch diffuse Reflexion des Lichtes der nicht gekühlten Quecksilberlampe an der Quarzplatte entstanden sind. Jede schlechte Stelle der Quarzoberfläche macht sich durch verstärkte Reflexion bemerkbar, so daß die Bilder fleckig erscheinen. Da

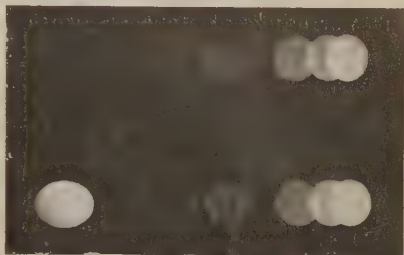


Fig. 3.

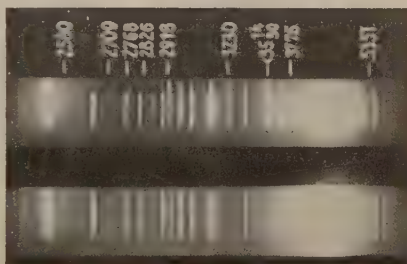


Fig. 4.

die Linie $2536,7 \text{ \AA}$ schlecht reflektiert wird, fehlt ihr Bild fast ganz. Bei dem zweiten Spektrum ist der Magnet eingeschaltet und die Lampe gekühlt. Jetzt ist die Schwärzung durch $2536,7 \text{ \AA}$ die stärkste und sie ist ganz gleichmäßig, da sie nicht durch Reflexion, sondern durch Oberflächenresonanz hervorgerufen ist. Die Bilder wurden mit einem kleinen Quarzspektrographen bei einigen Sekunden Expositionsdauer gewonnen. Wenn die Temperatur in O_2 so einreguliert wurde, daß ein Thalliumdampfdruck im Quarzrohr Q von etwa 2 mm entstand und der Ofen O_1 auf etwa 800° gebracht wurde, so leuchtete das Gefäß bei gekühlter Quecksilberlampe so intensiv grün, daß man es auf große Entfernungen sehen konnte. Die grüne Farbe entsteht durch die sensibilisierte Fluoreszenz der grünen Thalliumlinie. Selbstumkehr der Linie $2536,7 \text{ \AA}$ ließ die sensibilisierte Fluoreszenz sofort verschwinden.

Fig. 4 zeigt als Beispiel ein Spektrogramm der so erzeugten Thalliumfluoreszenz. Neben den Thalliumlinien treten die Quecksilberlinien auf, die als diffus zerstreutes Licht auf den Spektrographen wirken. Im Spektrogramm sind die Thalliumlinien signiert, das darunter gedruckte Spektrum der Quecksilberlampe ergibt, daß die nicht signierten Linien Quecksilberlinien sind. Die Spektrogramme sind gewonnen mit einem Quarzspektrographen sowie einem lichtstarken Glasspektrographen, der uns von der Firma Zeiss leihweise zur Verfügung gestellt ist, wofür wir herzlichst zu danken haben.



Fig. 5.

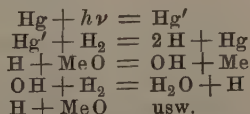
Über die Anregungsenergie der beobachteten Linien gibt ein Serienschema des Thalliums in der üblichen Darstellung Auskunft. In diesem sind die Linien, deren Wellenlängenzahl unterstrichen ist, diejenigen, die in der sensibilisierten Fluoreszenz auftreten. Außer den Wellenzahlen ist noch eine Energieskala eingezeichnet, die die Anregungsarbeit, in Volt ausgedrückt, abzulesen gestattet. Das $h\nu$ der anregenden Linie $2536,7 \text{ \AA}$ entspricht in dieser Skale 4,9 Volt. Man sieht, daß noch Linien beobachtet werden, deren Anregungsenergie, vom Grundniveau $2p_2$ an gerechnet, 5,5 Volt beträgt. Wenn wir es schon als bewiesen ansehen wollen, daß nur die Linie $2536,7 \text{ \AA}$ für das Auftreten der sensibilisierten Fluoreszenz verantwortlich ist, so geht aus dem Resultat hervor, daß zur Anregung dieser höheren

Energieniveaus des Thalliums die Quantenenergie angeregter Quecksilberatome mit thermischer Energie zusammengewirkt haben muß. Über die notwendigen Kontrollmessungen, die dieses Resultat sicherstellen, mag weiter unten berichtet werden. Trotzdem ist es nicht nötig anzunehmen, daß der Übergang der Thalliumatome vom Grundterm $2p_2$ etwa zum $5d$ -Term in einer Stufe erfolgt ist. Der metastabile $2p_1$ -Term ist, wie aus der Figur ersichtlich, vom Grundterm nur um etwa 1 Volt entfernt. Es ist daher möglich, daß bei 800° ein Teil der Atome sich nicht mehr im Normalzustand befindet, und daß solche Atome durch Zusammenstoß mit angeregten Quecksilberatomen z. B. in den $5d$ -Zustand gehoben werden können, da dem Abstand von $2p_1$ zu $5d$ eine kleinere Energiedifferenz als 4,9 Volt entspricht. Grotrian¹⁾ hat bei Absorptionsuntersuchungen die grüne Linie 5350 \AA , die von $2p_1$ ausgeht, schon bei einer Temperatur von 600° C an in Absorption erhalten. Die Lage der Energieniveaus im Thallium ist also nicht günstig, um zu zeigen, daß Quantenenergie und Translationsenergie in einem Elementarakte zur Erreichung eines höheren Quantenzustandes zusammenwirken können. Dagegen lassen sich aus dem Intensitätsverhältnis der einzelnen Thalliumlinien zueinander Schlüsse über den Elementarakt ziehen. Die Intensität der Linien weicht, was schon zum Teil bei den Carioschen Aufnahmen, bei denen nur sieben Linien gefunden, aufgefallen war, von der normalen Intensitätsverteilung im Thallium wesentlich ab. Zum Beispiel tritt die Linie 3776 \AA ($2p_2 - 1,5s$) sehr stark auf, während die Linie 2768 \AA ($2p_2 - 3d_2$) äußerst schwach ist. Beide Linien sind starke Absorptionslinien des Thalliums und es ist die Frage, warum die eine durch Absorption geschwächt ist, die andere dagegen nicht. Daß der $3d_2$ -Term bei der Energieübertragung von angeregtem Quecksilber auf das Thallium mindestens ebenso oft erreicht wird, wie der $1,5s$ -Term, sieht man aus dem starken Auftreten der Linie $3530 \text{ \AA} = (2p_1 - 3d_2)$. Sie ist fast die stärkste Linie, die auftritt. Wir sehen die Erklärung darin, daß die Thalliumatome im $1,5s$ -Zustand die Frequenz der Linie 3776 \AA mit einem starken Dopplereffekt emittieren. Denn zur Erreichung dieses Niveaus gehören nur 3,6 Volt, so daß 1,3 Volt in Translationsenergie verwandelt werden. Diese Frequenz kann also vom normalen Thallium nur schlecht absorbiert werden. Die Linie 2768 \AA braucht jedoch für ihre Anregung 4,6 Volt. Nur $\frac{3}{10}$ Volt werden als Translationsenergie des Thalliumatoms und des Quecksilberatoms verteilt. Der so bei der Emission dieser Linie

¹⁾ W. Grotrian, ZS. f. Phys. 12, 218, 1922.

größere Zahl von Expositionen gemacht. Es ergab sich, daß nur bei hoher Temperatur das Triplett auftrat. Bei 400° erhalten wir, trotzdem die Dampfdichte der Gase den gleichen Wert hatte, keine Spur davon; da die mittlere Energie der Atome bei 800° nur 0,12 Volt beträgt, so können Zusammenstöße, bei der eine Relativenergie von 1,4 Volt vorliegt, nur sehr selten sein. Die Rechnung zeigt, daß der $3 \cdot 10^{-5}$ te Teil aller Stöße eine Relativenergie gleich oder größer als die verlangte hat. Vergleicht man die schwache Schwärzung des Triplettts z. B. mit den unter gleichen Bedingungen erhaltenen starken Thalliumlinien, die nicht durch Absorption geschwächt sind, so sieht man, daß ein Intensitätsverhältnis wie 1:100 000 nach dem photographischen Schwärzungsgesetz wohl möglich ist, da die Thalliumlinien zum Teil beinahe solarisiert sind. Jedoch bleibt die Gesamtstärke der sensibilisierten Fluoreszenz auffällig, wenn man bedenkt, daß nur Zusammenstöße angeregter Quecksilberatome im $2p_2$ -Zustand, dessen Lebensdauer man auf 10^{-8} bis 10^{-9} Sekunden schätzen kann, für die Anregung der Fluoreszenz in Frage kommen. Man wird daher die Möglichkeit ins Auge fassen, daß das angeregte Quecksilber beim Zusammenstoß aus dem instabilen $2p_2$ -Zustand in die benachbarten metastabilen $2p_1$ - und $2p_3$ -Zustände übergehen kann und gewinnt dadurch die Möglichkeit der längeren Konservierung der Anregungsenergie und somit der größeren Wahrscheinlichkeit der Abgabe dieser Energie an andere zusammenstoßende Atome¹⁾. Man kann jedoch auch den Verdacht haben, daß außer der Linie 2536,7 Å noch andere vom Quecksilberbogen ausgesandte Linien für die Anregung des Quecksilbers eine Rolle spielen. Hierfür kommt zwar nicht die Linie 1849 Å in Frage, da sie durch ein Filter von Kalkspat ausgeschlossen war, wohl aber wäre es möglich, daß das Quecksilber, wie bei den Füchtbauerschen²⁾ Versuchen, durch stufenweise Absorption auf ein höheres Energieniveau gehoben würde. Der Prozeß würde so vor sich gehen, daß erst die Linie 2536,7 Å absorbiert wird und die so angeregten Quecksilberatome weiter die blaue Quecksilberlinie absorbieren und so zum 1,5s-Zustand gehoben werden. Die auf diese

1) Auch die große Ausbeute an dissoziiertem Wasserstoff bei Zusammenstößen mit angeregten Quecksilberatomen spricht für diese Vermutung (siehe G. Cario u. J. Franck, ZS. f. Phys. **11**, 161, 1922), obgleich man hier auch an eine Kettenreaktion denken kann, die etwa folgendermaßen vor sich gehen könnte:



2) Chr. Füchtbauer, Phys. ZS. **21**, 635, 1920.

Weise im Quecksilber aufgespeicherte Energie würde auch ohne Zuhilfenahme von thermischer Energie genügen, um das Cadmiumtriplett anzuregen. Wir haben, um diesen Verdacht auszuschließen, auch Expositionen gemacht, bei denen mittels eines improvisierten lichtstarken Monochromators nur das Licht der Linie 2536 \AA auf das Fluoreszenzrohr auffiel. Trotzdem blieb das Resultat das gleiche. Das Triplet trat bei höherer Temperatur auf und verschwand bei niedriger Temperatur. Damit scheint es uns sichergestellt, daß Quantenenergie und Translationsenergie in einem Elementarakt zusammengewirkt haben, um den $1,5 s$ -Term des Cadmiums zu erreichen.

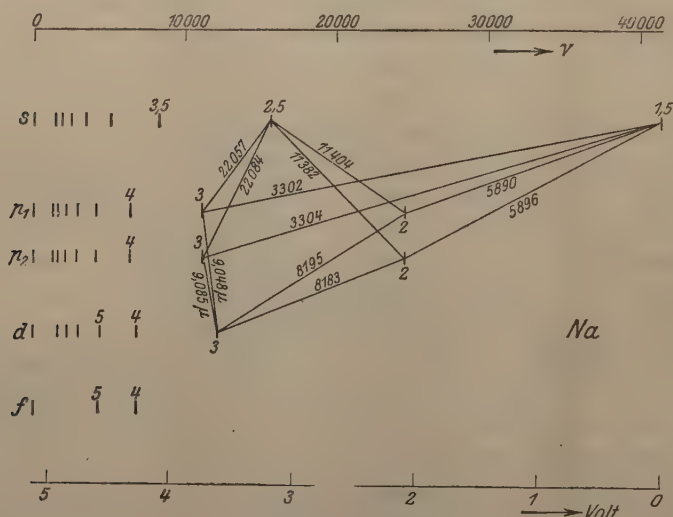


Fig. 7.

Wir gehen nunmehr zum Nachweis des umgekehrten Effektes über, der darin besteht, daß bei der Übertragung von Quantenenergie von einem Atom auf das andere der Energieüberschuß als Translationsenergie auf die zusammenstoßenden Atome verteilt wird. Zwar ist dieser Effekt durch die oben erwähnten Intensitätsverhältnisse der Fluoreszenzlinien des Thalliums schon sehr wahrscheinlich gemacht, aber ein direkter Nachweis scheint uns notwendig zu sein. Die Methode dazu bestand darin, daß man die Stärke der Absorption einer geeigneten Fluoreszenzlinie eines Gases bei direkter Fluoreszenzanregung verglich mit der Stärke der Absorption bei Anregung durch Zusammenstöße mit einem Atom höherer Anregungsenergie. Nachdem Versuche, die direkte Fluoreszenz von Cadmium- und Thalliumlinien durch Bestrahlung mit der Cadmiumlampe bzw. einem Thalliumbogen

lichtstark zu erhalten, fehlgeschlagen waren, benutzten wir die Resonanzfluoreszenz des Natriums, die nach Strutt¹⁾ Vorgang leicht lichtstark zu erhalten ist. Strutt erhielt die *D*-Linienfluoreszenz sowohl bei direkter Einstrahlung von *D*-Licht, wie auch bei Bestrahlung mit dem zweiten Glied der Absorptionsserie des Natriums mit einer Wellenlänge $\lambda = 3303 \text{ \AA}$ (siehe Fig. 7). Nach dem Serienschema ist das verständlich, da durch Absorption von 3303 der $3p_1$ -Zustand erreicht wird, von dem aus das Natriumatom z. B. unter Emission der Linien 22057 \AA und 11404 \AA bzw. 11382 \AA in den $2p_1$ - und $2p_2$ -Zustand übergehen kann. Von hier aus kann dann die Emission der *D*-Linien und damit die Rückkehr in den 1,5s-Zustand erfolgen. Die Emission der ultraroten Linien ist bisher nicht beobachtet worden und wir möchten nach unseren Resultaten schließen, daß viel häufiger als dieser Prozeß unter geeigneten Bedingungen ein strahlungsloser Rückgang von $3p$ auf $2p$ erfolgt, wodurch dann schnell bewegte Natrium-atome im $2p$ -Zustand erzeugt werden müssen. Es zeigte sich nämlich, daß bei Anregung der *D*-Linienfluoreszenz mit der Zinklinie 3303 \AA die Fluoreszenz viel stärker war, wenn man zum gut entgasten Natriumdampf Edelgas (reines Argon) von 2 bis 3 mm Druck zusetzte, als wenn man das reine Natrium untersuchte. Wenn somit der Übergang von $3p$ auf $2p$ der Hauptsache nach durch Zusammenstöße erfolgt, dann muß die so erzeugte *D*-Linie von einem zweiten Gefäße mit Natriumdampf wesentlich schlechter absorbiert werden, als bei direkter Anregung. Der Effekt war auch leicht visuell zu beobachten. Wir belichteten mittels eines total reflektierenden Prismas schnell hintereinander einmal den Natriumdampf mit dem *D*-Licht und dann mit dem Funkenlicht. Dabei wurde die Lichtstärke so abgeglichen, daß die Intensität der *D*-Lichtfluoreszenz in beiden Fällen möglichst gleich war. Man konnte es dann unschwer erreichen, daß ein in den Strahlengang geschaltetes Absorptionsrohr mit Natriumdampf von passender Temperatur die direkt angeregte Fluoreszenz ganz auslöschte, während die Fluoreszenz bei Anregung durch die Zinklinie 3303 sehr viel weniger geschwächt wurde. Ob auch beim Fortpumpen des Edelgases die direkte Anregung schmalere Linien lieferte, als die indirekte, konnten wir nicht entscheiden, da in diesem Falle die letztere zu schwach war.

Man kann den Inhalt der Arbeit dahin zusammenfassen, daß man sagt: Vor dem Zusammenstoß zweier Atome befinden sich beide in einem definierten Quantenzustand. Nach dem Zusammenstoß liegen

¹⁾ R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. (A) **96**, 272, 1919.

wieder definierte Quantenzustände vor. Welche Quantenübergänge beim Zusammenstoß erfolgen können, hängt außer von Übergangswahrscheinlichkeiten nur von der gesamten beim Zusammenstoß zur Verfügung stehenden Energie ab, ganz gleichgültig, ob sie als innere Quantenenergie oder als äußere Translationsenergie zur Verfügung steht. Die Translationsenergie ist dabei die Quelle bzw. das Reservoir zur Abgabe bzw. Aufnahme der zur Erreichung eines Quantenzustandes fehlenden oder überschüssigen Energiebeiträge.

Ein Teil der bei dieser Arbeit benutzten Quarzgefäße verdanken wir Mitteln, die uns die Helmholtz-Gesellschaft zur Verfügung gestellt hat, wofür wir unseren besten Dank ausdrücken möchten.

Göttingen, II. Phys. Institut der Universität, Juni 1923.

Die Kristallstruktur von „Natriumchlorat“ (NaClO_3)¹⁾.

Von Wilhelm Kiby in Berlin-Wilmersdorf.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1923.)

Inhalt: § 1. Historisches und Vorbemerkungen. — § 2. Die Auswertung des Laue-Diagramms. — § 3. Die Länge der Elementarwürfelkante und die zu den einzelnen Interferenzpunkten gehörenden Wellenlängen. — § 4. Der theoretische Weg zur Berechnung der Intensität eines Interferenzpunktes. — § 5. Die Elektronenverteilung. — § 6. Allgemeine Atomanordnung und Strukturfaktor. — § 7. Ein einfacher Weg zur Bestimmung der numerischen Werte der Parameter mit Hilfe von einigen einschränkenden, aber plausiblen Voraussetzungen. — § 8. Endgültige wirkliche Bestimmung der numerischen Werte der Parameter auf allgemeinerem Wege unter Beibehaltung nur einer, und zwar der plausibelsten Annahme des § 7. 1. Abschnitt: Reduktion der Parameter a, b, p, q, r auf die Parameter a, b, b', ϱ_3 ; 2. Abschnitt: Ungefähre Bestimmung von a und b ; 3. Abschnitt: Prüfung der Werte von Kolkmeijer und Dickinson; 4. Abschnitt: Endgültige Bestimmung der Zahlenwerte für die Parameter. — § 9. Die Genauigkeit des Ergebnisses. — § 10. Nachprüfung und Rechtfertigung der speziellen Voraussetzungen des § 7.

§ 1. Historisches und Vorbemerkungen. Unter den zahlreichen Kristallen von chemischen Elementen und Verbindungen, die bereits mit Hilfe von Röntgenstrahlen untersucht wurden, um über ihre Struktureigenschaften Aufschluß zu erhalten, befindet sich auch schon das Natriumchlorat. Zuerst veröffentlichte im Jahre 1915 Jaeger²⁾ zwei Laue-Diagramme dieses Kristalls, und zwar von einem rechts- und einem linksdrehenden Kristall (die gewöhnliche Modifikation ist tetraedrisch-pentagondodekaedrisch regulär — 28. Klasse — und optisch aktiv). Diese Aufnahmen wurden jedoch nicht zu einer Strukturbestimmung benutzt, sondern sie sollten dort nur im Zusammenhang mit anderen zeigen, daß links- und rechtsdrehende Kristalle dabei dasselbe Bild liefern. Auch Bragg³⁾ erwähnt nur allgemein, daß beim NaClO_3 die Na- und Cl-Atome nahezu dieselbe Lage wie beim NaCl hätten. Eine Stukturbestimmung im einzelnen wurde zum ersten Male im Jahre 1920 von Kolkmeijer, Bijvoet und Karssen⁴⁾, und zwar nach der Methode von Debye-Scherrer durchgeführt und ein Jahr später von Roscoe G. Dickinson und Elbridge A. Goodhue⁵⁾ nach der Methode von Bragg. Diese beiden Methoden wurden bisher in den meisten Fällen verwendet, weil sie den großen Vorzug

¹⁾ Gekürzte Berliner Dissertation.

²⁾ Jaeger, Versl. Amsterdam **17**, 1, 1915.

³⁾ W. H. and W. L. Bragg, X-rays and Crystal-Structure, S. 173. London 1918.

⁴⁾ Kolkmeijer, Bijvoet and Karssen, Versl. Amsterdam **23**, 644, 1920.

⁵⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **43**, 2045—2055, 1921.

haben, mit sogenanntem monochromatischen Röntgenlicht, d. h. mit nur einer bestimmten und von vornherein bekannten Wellenlänge zu arbeiten; es braucht somit in der grundlegenden Gleichung $n \cdot \lambda = 2d \sin \alpha$, da λ bekannt ist und α gemessen wird, nur die eine Unbekannte d , der Abstand der reflektierenden Netzebenen, bestimmt zu werden. Sie eignen sich daher besonders dazu, verhältnismäßig leicht und rasch die allgemeine Struktur eines Kristalls zu ermitteln. Sowohl Kolkmeijer und seine Mitarbeiter als auch Dickinson und Goodhue kamen denn auch zu dem gleichen Ergebnis, was die allgemeine Struktur anlangt, daß nämlich die Anordnung der Atome der bei Schönflies¹⁾ mit T^4 bezeichneten Raumgruppe entspricht. Doch führen beide Verfahren nicht zu einer scharfen Bestimmung der numerischen Werte der auftretenden Parameter. Daher zeigen auch die in diesen beiden Arbeiten angegebenen Zahlenwerte zum Teil ziemliche Unterschiede. Es wird darüber noch später (§ 8, 3. Abschnitt) zu sprechen sein.

Im Gegensatz dazu wird das ursprüngliche „Laue-Verfahren“ nicht so gern benutzt, weil es mit sogenanntem weißen Röntgenlicht, also mit einem ganzen Bereich von Wellenlängen arbeitet. Die Untersuchung wird eben dadurch kompliziert, daß in der Gleichung $n \cdot \lambda = 2d \sin \alpha$ für jeden einzelnen Interferenzpunkt nicht nur d , sondern auch λ zunächst unbekannt ist. Trotzdem ist diese Methode besonders vom F. Rinne²⁾ und Schiebold³⁾ sehr ausgebaut und brauchbar gemacht worden. Sie ist sogar gerade in dem einen schon erwähnten Punkt, was die zahlenmäßige Bestimmung der Parameter betrifft, den beiden anderen entschieden überlegen. Denn da die Laue-Diagramme in der Regel sehr punktreich sind, finden sich unter dieser großen Anzahl Punkte immer solche, deren Intensität schon bei kleinen Änderungen der Parameterwerte beträchtlich schwankt. Der Vergleich der berechneten Intensität solcher Punkte mit der auf der photographischen Platte erhaltenen Schwärzung bietet dann ein äußerst scharfes Kriterium. 1922 erschien zwar eine Arbeit von G. Wulff⁴⁾, in der der Verfasser die Struktur des NaClO_3 nach dem „Laue-Verfahren“ zu bestimmen versucht, ohne jedoch von den früheren Arbeiten (Kolkmeijer und Dickinson) Kenntnis zu haben. Er legt

¹⁾ Schönflies, Kristallsysteme und Kristallstruktur. Leipzig, Teubner, 1891.

²⁾ F. Rinne, a) Beiträge zur Kenntnis der Kristall-Röntgenogramme, Leipz. Ber. **67**, 303, 1915 und **68**, 11, 1916; b) Das feinbauliche Wesen der Materie nach dem Vorbilde der Kristalle. Berlin, Gebr. Borntraeger, 1922.

³⁾ E. Schiebold, Die Verwendung der Laue-Diagramme zur Bestimmung der Struktur des Kalkspates, Leipz. Abh. **36**, 69, 1919.

⁴⁾ G. Wulff, ZS. f. Kristallographie **57**, 190, 1922.

indes seiner Untersuchung eine ganz andere Raumgruppe zugrunde, die aller Wahrscheinlichkeit nach (auch aus kristallographischen Gründen) nicht zulässig ist, so daß er ganz andere Parameterwerte erhält. Seine Berechnungen stimmen zwar mit seinen Beobachtungen überein, doch urteilt er dabei nur darnach, ob bei jedem seiner nur 13 beobachteten Punktpaare der eine Punkt heller oder dunkler ist als der andere. Leider enthält die Arbeit nicht die Diagramme selbst und auch keine ausreichenden Angaben über die zu jedem Punkt gehörende Wellenlänge, so daß sie in der vorliegenden Abhandlung nicht mit zum Vergleich herangezogen werden konnte. Auf die Anregung von Herrn Professor v. Laue hin unternahm ich es daher, die nach seinem Verfahren gewonnene Aufnahme eines Natriumchloratkristalls, die (wie schon oben erwähnt) Jaeger 1915 veröffentlicht hat, zu einer möglichst genauen zahlenmäßigen Bestimmung der Parameterwerte heranzuziehen. Der Verlauf und das Ergebnis dieser Untersuchung soll im folgenden dargelegt werden.

§ 2. Die Auswertung des Laue-Diagramms. Man versteht darunter die Bestimmung der (Millerschen) Indizes der reflektierenden Netzebenenscharen nebst den zugehörigen Glanzwinkeln für die einzelnen Interferenzpunkte. Dazu wurde das von Rinne¹⁾ angegebene, äußerst einfache und praktische Verfahren der sogenannten „gnomonischen Reflexprojektion“ verwendet.

§ 3. Die Länge der Elementarwürfelkante und die zu den einzelnen Interferenzpunkten gehörenden Wellenlängen. Da nach Braggs²⁾ Untersuchung bei Natriumchlorat die Anordnung der Na- und Cl-Atome annähernd dieselbe ist wie bei Natriumchlorid, ist man gewiß berechtigt, anzunehmen, daß auch hier der Elementarwürfel vier Moleküle enthält. Folgende einfache Rechnung ergibt dann die Länge der Elementarwürfelkante.

Das Atomgewicht von Na ist 23, von Cl 35,46 und von O 16, also das Molekulargewicht von NaClO_3 $M = 23 + 35,46 + 3 \cdot 16 = 106,46$. Das absolute Gewicht des Wasserstoffatoms ist $1,650 \cdot 10^{-24}$ g [nach Sommerfeld³⁾], also das absolute Gewicht des NaClO_3 -Moleküls: $G_M = 106,46 \cdot 1,650 \cdot 10^{-24}$ g.

Ferner ist das Volumen eines Elementarwürfels: $V = w^3$, wenn w die Würfelkantenlänge bedeutet, das spezifische Gewicht von NaClO_3

¹⁾ F. Rinne, a) Beiträge zur Kenntnis der Kristall-Röntgenogramme, Leipz. Ber. 67, 303, 1915 und 68, 11, 1916; b) das feinbauliche Wesen der Materie nach dem Vorbilde der Kristalle. Berlin, Gebr. Borntraeger, 1922.

²⁾ W. H. and W. L. Bragg, X-rays and Crystal-Structure, S. 173. London 1918.

³⁾ A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, S. 9. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1919.

ist nach Le Blanc und Rohland¹⁾ $s = 2,496$ g. Wulff²⁾ hat für seine Arbeit durch H. A. Schubnikoff das spezifische Gewicht des NaClO_3 besonders bestimmen lassen, wobei sich bei zwei Methoden dasselbe, nämlich $s = 2,498$ ergab. Also ist das Gewicht eines Elementarwürfels: $G = w^3 \cdot s = 2,496 w^3$ g.

Andererseits enthält ein solcher Würfel 4 NaClO_3 -Moleküle. Daraus folgt die Gleichung: $G = 4 G_M$ oder

$$2,496 w^3 = 4 \cdot 106,46 \cdot 1,650 \cdot 10^{-24}$$

$$w = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 106,46 \cdot 1,650 \cdot 10^{-24}}{2,496}} = 6,554 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Bei Kolkmeijer ist der entsprechende Wert $6,55 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ und bei Dickinson $6,56 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Die Verschiedenheit dieser Zahlen rührt daher, daß die verwendeten Zahlenwerte sowohl für das absolute Gewicht des H-Atoms als auch für das spezifische Gewicht des NaClO_3 kleine Abweichungen zeigen.

Nunmehr sind alle Größen bekannt, um aus der Gleichung $n \cdot \lambda = 2d \sin \alpha$ die zu jedem Interferenzpunkt gehörige Wellenlänge berechnen zu können, da $d = \frac{w}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}}$ ist. In Tabelle 1 sind

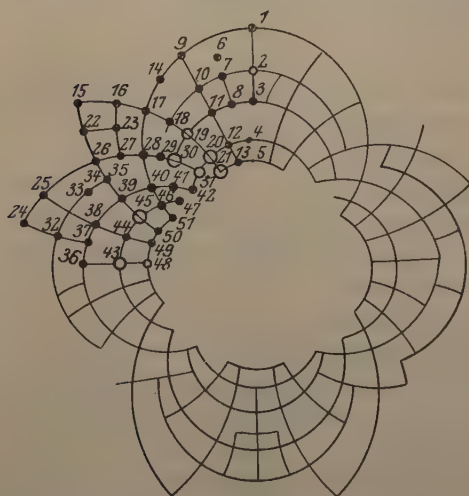


Fig. 1.

für die in einem Quadranten des Diagramms (Fig. 1) (denn die drei anderen sind ja zu diesem symmetrisch) auftretenden 51 Punkte die zu ihnen gehörenden Werte der Indizes ihrer reflektierenden Netzebenen, des Glanzwinkels α , des Netzebenenabstandes d und der Wellenlänge λ zusammengestellt. Die in der letzten Spalte aufgeführten Zahlen bedeuten nicht die numerischen Werte einer Intensitäts- bzw. Schwärzungsmessung, sondern geben nur schätzungs-

weise die Reihenfolge der Intensitäten der einzelnen Punkte auf der photographischen Platte an, die namentlich bei den zahlreichen nur

¹⁾ Le Blanc u. Rohland, ZS. f. phys. Chem. **19**, 277, 1896.

²⁾ G. Wulff, ZS. f. Kristallographie **57**, 190, 1922.

Tabelle 1.

Nummer der Punkte	Indizes	α = Glanzwinkel	d in 10^{-8} cm	λ in 10^{-8} cm	Beob. geschätzte Intensität
1	130	17° 03'	2,073	1,215	3
2	270	14 39	0,900	0,455	4
3	140	12 53	1,590	0,709	3
4	150	9 58	1,285	0,445	1
5	160	8 16	1,077	0,310	1
6	4 13 2	15 43	0,477	0,258	1
7	271	14 33	0,892	0,448	2
8	281	12 47	0,789	0,349	1
9	131	16 10	1,976	1,100	2
10	272	14 04	0,868	0,422	1
11	141	12 19	1,545	0,659	2
12	151	9 54	1,261	0,434	2
13	161	8 13	1,063	0,304	1
14	263	15 18	0,936	0,494	2
15	122	17 23	2,185	1,309	2
16	254	15 40	0,977	0,528	1
17	132	14 07	1,752	0,854	1
18	274	12 37	0,789	0,345	2
19	142	11 22	1,430	0,564	5
20	152	9 21	1,197	0,389	7
21	162	7 55	1,024	0,282	7
22	245	15 59	0,977	0,538	2
23	255	14 33	0,892	0,448	1
24	216	17 03	1,024	0,600	1
25	113	16 24	1,976	1,116	2
26	123	14 19	1,752	0,866	2
27	256	13 08	0,813	0,369	2
28	133	12 03	1,504	0,628	4
29	276	11 10	0,695	0,269	1
30	143	10 11	1,285	0,455	9
31	153	8 37	1,108	0,332	6
32	217	14 47	0,892	0,455	3
33	227	14 19	0,868	0,429	1
34	237	13 35	0,832	0,391	4
35	247	12 50	0,789	0,351	1
36	104	13 11	1,590	0,725	2
37	218	13 02	0,789	0,356	2
38	114	12 41	1,545	0,678	2
39	124	11 29	1,430	0,569	4
40	134	10 11	1,285	0,455	6
41	144	8 57	1,141	0,355	2
42	154	7 48	1,011	0,275	4
43	105	10 27	1,285	0,466	7
44	115	10 14	1,261	0,448	2
45	125	9 38	1,197	0,400	8
46	135	8 47	1,108	0,338	5
47	145	7 55	1,011	0,279	5
48	106	8 47	1,077	0,329	5
49	116	8 30	1,063	0,314	1
50	126	8 13	1,024	0,293	2
51	136	7 34	0,966	0,249	2

schwachen Punkten keinen Anspruch auf genaue Wiedergabe der wirklichen Schwärzung machen kann. 1 entspricht der schwächsten, 9 der stärksten Schwärzung. Man vergleiche dazu Fig. 1, die in schematischer Darstellung die Aufnahme wiedergibt.

§ 4. Der theoretische Weg zur Berechnung der Intensität eines Interferenzpunktes. Die Hauptaufgabe besteht nun darin, festzustellen, mit welcher Atomanordnung und mit welchen numerischen Werten der darin vorkommenden Parameter die beste Übereinstimmung der theoretisch berechneten Intensitäten der einzelnen Interferenzpunkte mit ihrer beobachteten geschätzten Intensität (letzte Spalte der Tabelle 1) erzielt wird. Dabei sind streng genommen eine ganze Reihe von Faktoren zu berücksichtigen, die die Intensität des Primärstrahls beeinflussen und dadurch die verschiedenartigen Intensitäten der Sekundärstrahlen hervorrufen. Die wichtigsten davon sind folgende: Die Intensität eines Sekundärstrahls ist proportional:

1. der zu seiner Wellenlänge gehörenden Intensität $I(\lambda)$ im Spektrum des Primärstrahls;

2. dem sogenannten Lorentzfaktor $L = \frac{1}{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}$;

3. Dem Debyefaktor $D = D_0 e^{-MT}$, worin T die absolut gemessene Temperatur bedeutet und M außer Konstanten, die für den Kristall charakteristisch sind, λ und α enthält;

4. einem Absorptionsfaktor A ;

5. dem reziproken Wert des Quadrats der Ordnungszahl n ;

6. dem Strukturfaktor $|S|^2$.

Schließlich ist noch zu beachten, daß die Intensität der Punkte auf der Platte auch noch von deren Empfindlichkeit abhängt. Diese Zusammenhänge sind jedoch noch nicht vollkommen geklärt. Man kann im wesentlichen Proportionalität zwischen der Intensität des Sekundärstrahls und der Schwärzung auf der Platte annehmen. Man weiß nur, daß die Bromsilberschicht für Wellenlängen von $\lambda \leq 0,49 \cdot 10^{-8}$ cm an sprunghaft empfindlicher ist [Absorptionsbandkante des Silbers¹⁾].

Würden alle diese Korrekturen in Rechnung gesetzt, so ließen sich sämtliche auftretenden Interferenzpunkte untereinander beliebig vergleichen. Nun ist man aber vielfach über einen Teil der in den einzelnen Faktoren vorkommenden Größen in Unkenntnis. Dies gilt vor allem vom Debye- und Absorptionsfaktor, soweit sie von den besonderen Eigenschaften des untersuchten Kristalls abhängen, wie „charakteristische Temperatur“ und „Absorptionskoeffizient“ für Rönt-

¹⁾ E. Wagner, Ann. d. Phys. 46, 868, 1915.

genstrahlen. Allerdings ist auch der Einfluß dieser beiden Faktoren nicht so ausschlaggebend. Die übrigen lassen sich zwar verhältnismäßig leicht berücksichtigen; man kann sich aber auch von ihnen frei machen mit Ausnahme des wichtigsten unter allen, des Strukturfaktors, wenn man das von Schiebold¹⁾ vorgeschlagene „vereinfachte Verfahren“, das er „Kombinationsmethode“ nennt, benutzt. Man kombiniere immer solche Punkte, die folgende Bedingungen erfüllen (wenigstens annähernd):

- a) $\lambda \leq 0,40 \cdot 10^{-8}$,
- b) gleiche Wellenlänge,
- c) gleiche Glanzwinkel,
- d) nicht zu starke Schwärzung aufweisen.

Durch die Bedingung a) wird erreicht, daß man es nur mit Interferenzen 1. Ordnung zu tun hat, und daß man sich in dem Gebiet solcher Wellenlängen befindet, für welche die Platte ziemlich stark empfindlich ist; durch b) und c), daß die unter 1 bis 5 aufgezählten Korrekturen gleich werden und bei der Bildung des Intensitätsverhältnisses sich wegheben; durch d), daß die Proportionalität zwischen Intensität des Sekundärstrahls und Schwärzung einigermaßen konstant ist. Das Intensitätsverhältnis zweier Punkte wird dann einfach: $I_1 : I_2 = |S_1|^2 : |S_2|^2$. Allerdings wird auf diese Weise die Zahl der brauchbaren Punkte erheblich vermindert. Im Falle der vorliegenden Arbeit kämen z. B. nur die Punktpaare: (42, 47) (21, 50) (13, 49) (5, 48) (31, 46) (18, 35) (8, 37) (20, 45), also 16 von 51 oder nahezu $\frac{1}{3}$ in Betracht (Tabelle 2). Diese wurden auch zunächst

Tabelle 2. Die 16 Punkte, die für die „Kombinationsmethode“ in Frage kommen.

Punkt	Indizes	α	λ	Beob. Intensität	Punkt	Indizes	α	λ	Beob. Intensität
42	154	$70^\circ 48'$	0,275	4	47	145	$70^\circ 55'$	0,279	5
21	162	$7^\circ 55'$	0,282	7	50	126	$8^\circ 13'$	0,293	2
13	161	$8^\circ 13'$	0,304	1	49	116	$8^\circ 30'$	0,314	1
5	160	$8^\circ 16'$	0,310	1	48	106	$8^\circ 47'$	0,329	5
31	153	$8^\circ 37'$	0,332	6	46	135	$8^\circ 47'$	0,338	5
18	274	$12^\circ 37'$	0,345	2	35	247	$12^\circ 50'$	0,351	1
8	281	$12^\circ 47'$	0,349	1	37	218	$13^\circ 02'$	0,356	2
20	152	$9^\circ 21'$	0,389	7	45	125	$9^\circ 38'$	0,400	8

herangezogen und erst nachträglich (man vgl. § 8, 4. Abschnitt), gewissermaßen um die so gefundenen Ergebnisse zu bestätigen und zu erhärten, auch noch die übrigen Punkte dazugenommen, und zwar

¹⁾ E. Schiebold, Die Verwendung der Laue-Diagramme zur Bestimmung der Struktur des Kalkspates, Leipz. Abh. 36, 69, 1919.

unter Berücksichtigung der Faktoren 1, 2 und 5 außer dem Strukturfaktor. Da jedoch in der Veröffentlichung von Jaeger keine Angaben über die verwendete Apparatur (Röhre, Härte usw.) gemacht sind (sie waren ja auch für die dortigen Zwecke nicht nötig), konnte natürlich die spektrale Energieverteilung im Primärstrahl nicht ganz sicher festgestellt werden. Aus diesem Grunde hat es auch keinen Zweck, den Grad der Genauigkeit bei der Bestimmung der Wellenlänge oder des Glanzwinkels zu untersuchen. Der Fehler dürfte übrigens weniger als 3 Proz. von λ betragen. Immerhin weiß man aus verschiedenen Untersuchungen [Moseley und Darwin¹⁾, P. Ewald²⁾, E. Keller³⁾, R. Glocker⁴⁾, E. Wagner⁵⁾], daß das Maximum der Intensität je nach der Härte der Röhre zwischen $\lambda = 0,30$ und $0,47 \cdot 10^{-8}$ cm liegt. In dieser Arbeit wurde eine ungefähre wahrscheinliche Verteilung mit einem Maximum bei $\lambda = 0,35 \cdot 10^{-8}$ cm angenommen.

Der weitaus wichtigste Prüfstein ist indes nach dem Vorhergehenden der Strukturfaktor⁶⁾, da er am engsten, wie ja schon der Name sagt, mit der zugrunde gelegten Atomanordnung zusammenhängt und deshalb oft schon bei ganz kleinen Änderungen der Parameterwerte stark reagiert und somit den ausgeprägtesten Einfluß auf die sekundäre Intensität ausübt. Er ist das Quadrat des absoluten Wertes eines komplexen Ausdruckes S :

$$S = \sum_{\kappa} \psi_{\kappa} e^{2\pi i n (\delta_{1\kappa} h_1 + \delta_{2\kappa} h_2 + \delta_{3\kappa} h_3)}.$$

Dieser Ausdruck entsteht dadurch, daß bei der Interferenzerscheinung nicht nur ein regelmäßiges Punktgitter beteiligt ist, sondern mehrere, die gegen den Koordinatenanfangspunkt beliebig verschoben, aber unter sich kongruent sind. Die δ_{κ} geben die Koordinaten der Verschiebung für das κ . Punktgitter, in Einheiten des Elementarparallelepipeds gemessen, an, sind also echte Brüche. h_1, h_2, h_3 sind die Millerschen Indizes, n die Ordnungszahl der Interferenz. ψ ist eine Funktion von λ und den Richtungskosinus des einfallenden und reflektierten (bzw. gebeugten) Strahles. Doch führten Versuche von P. Ewald⁷⁾ zu der Annahme, daß ψ in dem für Laue-Aufnahmen in

¹⁾ H. G. J. Moseley and C. G. Darwin, *Phil. Mag.* **26**, 210, 1913.

²⁾ P. Ewald, *Ann. d. Phys.* **44**, 257, 1914.

³⁾ E. Keller, *ebenda* **46**, 157, 1915.

⁴⁾ R. Glocker, *Inaug.-Diss.* München 1914.

⁵⁾ E. Wagner, *Jahrb. d. Radioakt.* **16**, 1920.

⁶⁾ M. v. Laue, *Festschrift d. Doz. d. Universität Zürich*, 1914 und *Enzykl. d. math. Wiss.* **V**, **3**, Heft 3, S. 479.

⁷⁾ P. Ewald, *Phys. ZS.* **14**, 465, 1913.

Betracht kommenden Wellenlängenbereich als unabhängig von λ anzusehen ist, während andererseits Debye¹⁾ $\psi \sim \frac{1 + \cos^2 2\alpha}{2}$ setzt.

Dieser Wert würde z. B. im vorliegenden Falle zwischen 0,84 und 0,97 schwanken. Es wurde deshalb dieser Einfluß seiner Kleinheit wegen vernachlässigt. Dagegen ergaben Messungen der Herren Bragg²⁾, daß ψ proportional dem Atomgewicht der beugenden Atome zu setzen ist. An Stelle des Atomgewichts tritt nach neueren Untersuchungen³⁾ die Atomnummer oder noch besser die Elektronenzahl der Atome, da die Atome ja meist als Ionen im Gitter auftreten. Es ist daher von großer Wichtigkeit, die Verteilung der Elektronen oder die Ionisierung der Atome zu kennen. Kolkmeijer behauptet, bei vier verschiedenen Verteilungen gleich gute Ergebnisse erzielt zu haben. Dies scheint nur das zu Anfang Gesagte zu bestätigen, daß die Schärfe der von ihm benutzten Methode zur genauen Bestimmung der Parameter nicht ausreicht. Außerdem macht er dabei ganz unwahrscheinliche Annahmen, z. B. von sogenannten „Bindungselektronen“, deren Einfluß auf die Interferenzerscheinung er einfach vernachlässigt. Dickinson spricht sich über die Elektronenverteilung gar nicht aus, sondern nimmt für ψ nur die Atomnummer, was jedenfalls der Wahrheit näher kommt.

§ 5. Die Elektronenverteilung. In der vorliegenden Arbeit waren folgende Erwägungen für die Verteilung der Elektronen maßgebend. Man erklärt heutzutage die chemischen Valenzen bei Verbindungen damit, daß die einzelnen Atome bestrebt sind, eine vollbesetzte äußere Elektronenschale zu besitzen. Dies können sie dadurch erreichen, daß sie entweder die dazu fehlenden Elektronen sich holen oder daß sie überschüssige abgeben. Ein einfaches Beispiel dafür ist NaCl . Natrium hat 11 Elektronen, also auf der äußersten Schale nur eins, dem Chlor dagegen mit seinen 17 Elektronen fehlt gerade noch eins zur Vervollständigung seiner äußeren Schale. Also gibt das Na-Atom sein einziges äußerstes Elektron an das Chlor ab, wird damit selbst ein positives Ion mit 10 Elektronen und macht aus dem Cl-Atom ein negatives Ion mit 18 Elektronen. Beim Natriumchlorat wird demnach sicher das Na-Atom ebenfalls zunächst sein einzelnes Elektron an das Cl-Atom abtreten. Dieses ist nun aber, wie die Chemie lehrt, mit den O-Atomen zu einer besonders innigen Gruppe verbunden. Eine Erklärung dafür bietet die An-

1) P. Debye, Ann. d. Phys. **46**, 815, 1915.

2) W. H. and W. L. Bragg, X-rays and Crystal-Structure, S. 173. London 1918.

3) L. Vegard, Phil. Mag. **32**, 65, 1916.

nahme, daß jedes der 3 O-Atome die Lücken in seiner äußeren Schale aus dem Vorrat des Cl-Atoms an Elektronen ergänzt, so daß das Cl-Atom mit nur noch 12 Elektronen fünffach positiv und die O-Atome mit 10 Elektronen zweifach negativ geladen werden. Die Anziehungskräfte zwischen den O-Atomen und dem Cl-Atom werden dadurch viel größer als die zwischen dieser nach außen nur einfach negativen

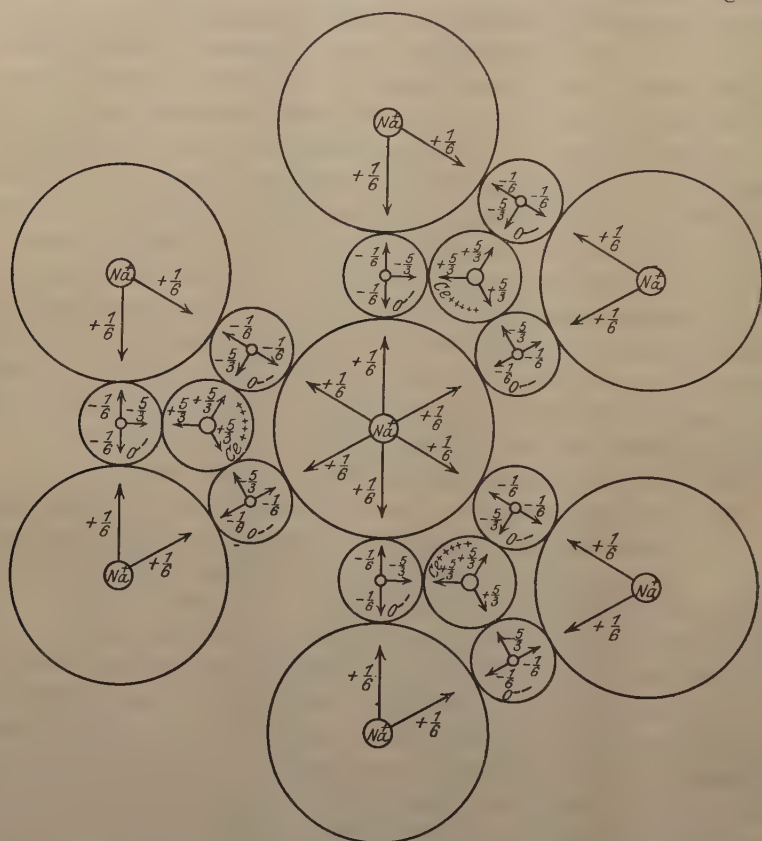


Fig. 2.

Gruppe und dem einfach positiven Na-Atom. Das in Fig. 2 dargestellte Valenzschema wirkt gewiß sehr überzeugend für die große Wahrscheinlichkeit dieser Elektronenverteilung. Die 5 Valenzen eines Cl-Atoms verteilen sich zu je fünf Drittel auf die drei umgebenden O-Atome. Dann bleiben jedoch für jedes O-Atom noch ein Drittel übrig, die sich zu je einem Sechstel auf die Bindung an 2 Na-Atome verteilen. Andererseits verteilt sich die eine Valenz des Na-Atoms zu je ein Sechstel an die sechs umgebenden O-Atome. Dieses Valenz-

schema erscheint vielleicht zunächst etwas willkürlich, wird aber schließlich durch das Strukturmodell für NaClO_3 bestätigt. Insbesondere kommt dabei auch der „Atombereich“ für Cl, entsprechend seiner kleinen Elektronenzahl (12), nur wenig größer heraus als der für O mit seinen 10 Elektronen.

§ 6. Allgemeine Atomanordnung und Strukturfaktor. Da die beiden von Kolkmeijer und Dickinson verwendeten Methoden zur Festlegung der allgemeinen Atomanordnung gewiß zuverlässig sind und daher auch beide Forscher, insbesondere Dickinson, nach sehr sorgfältigen Überlegungen zum gleichen Ergebnis kamen, wurde bei der vorliegenden Arbeit gleich die Raumgruppe T^4 zugrunde gelegt, die auch, wie nachher der aus ihr abgeleitete Strukturfaktor

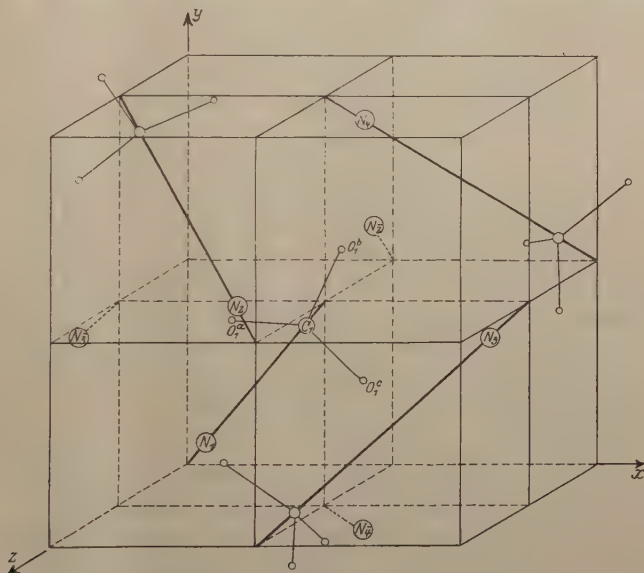


Fig. 3.

zu erkennen gibt, die allgemeinen Eigenschaften des Diagramms erklärt. Nach ihr haben die Atome im Elementarwürfel, wenn eine seiner Ecken als Nullpunkt angenommen wird, folgende Koordinaten (vgl. Fig. 3):

Das erste Na-Atom (N_1)	a	a	a ,
„ zweite „ (N_2)	$\frac{1}{2} - a$	$\frac{1}{2} + a$	$-a$,
„ dritte „ (N_3)	$-a$	$\frac{1}{2} - a$	$\frac{1}{2} + a$,
„ vierte „ (N_4)	$\frac{1}{2} + a$	$-a$	$\frac{1}{2} - a$.
Das erste Cl-Atom (C_1)	b	b	b ,
„ zweite „ (C_2)	$\frac{1}{2} - b$	$\frac{1}{2} + b$	$-b$,
„ dritte „ (C_3)	$-b$	$\frac{1}{2} - b$	$\frac{1}{2} + b$,
„ vierte „ (C_4)	$\frac{1}{2} + b$	$-b$	$\frac{1}{2} - b$.

Die entsprechenden Koordinaten für die O-Atome sind:

$$\begin{array}{cccccccc} p & q & r & q & r & p & r & p & q, \\ \frac{1}{2} - p & \frac{1}{2} + q & -r & \frac{1}{2} - q & \frac{1}{2} + r & -p & \frac{1}{2} - r & \frac{1}{2} + p & -q, \\ -p & \frac{1}{2} - q & \frac{1}{2} + r & -q & \frac{1}{2} - r & \frac{1}{2} + p & -r & \frac{1}{2} - p & \frac{1}{2} + q, \\ \frac{1}{2} + p & -q & \frac{1}{2} - r & \frac{1}{2} + q & -r & \frac{1}{2} - p & \frac{1}{2} + r & -p & \frac{1}{2} - q. \end{array}$$

Wesentlich ist dabei die allerdings äußerst wahrscheinliche Annahme, daß die 3 O-Atome äquivalent sind.

Bei der obigen Atomanordnung leitet sich für S der folgende Ausdruck ab:

$$\begin{aligned} S = & \text{Na.} [e^{2\pi i n a (h_1 + h_2 + h_3)} + e^{\pi i n (h_1 + h_2)} \cdot e^{2\pi i n a (-h_1 + h_2 - h_3)} \\ & + e^{\pi i n (h_2 + h_3)} \cdot e^{2\pi i n a (-h_1 - h_2 + h_3)} + e^{\pi i n (h_3 + h_1)} \cdot e^{2\pi i n a (h_1 - h_2 - h_3)}] \\ & + \text{Cl.} [e^{2\pi i n b (h_1 + h_2 + h_3)} + e^{\pi i n (h_1 + h_2)} \cdot e^{2\pi i n b (-h_1 + h_2 - h_3)} \\ & + e^{\pi i n (h_2 + h_3)} \cdot e^{2\pi i n b (-h_1 - h_2 + h_3)} + e^{\pi i n (h_3 + h_1)} \cdot e^{2\pi i n b (h_1 - h_2 - h_3)}] \\ & + \text{O.} [e^{2\pi i n (p h_1 + q h_2 + r h_3)} + e^{\pi i n (h_1 + h_2)} \cdot e^{2\pi i n (-p h_1 + q h_2 - r h_3)} \\ & + e^{\pi i n (h_2 + h_3)} \cdot e^{2\pi i n (-p h_1 - q h_2 + r h_3)} + e^{\pi i n (h_3 + h_1)} \cdot e^{2\pi i n (p h_1 - q h_2 - r h_3)} \\ & + e^{2\pi i n (q h_1 + r h_2 + p h_3)} + e^{\pi i n (h_1 + h_2)} \cdot e^{2\pi i n (-q h_1 + r h_2 - p h_3)} \\ & + e^{\pi i n (h_2 + h_3)} \cdot e^{2\pi i n (-q h_1 - r h_2 + p h_3)} + e^{\pi i n (h_3 + h_1)} \cdot e^{2\pi i n (q h_1 - r h_2 - p h_3)} \\ & + e^{2\pi i n (r h_1 + p h_2 + q h_3)} + e^{\pi i n (h_1 + h_2)} \cdot e^{2\pi i n (-r h_1 + p h_2 - q h_3)} \\ & + e^{\pi i n (h_2 + h_3)} \cdot e^{2\pi i n (-r h_1 - p h_2 + q h_3)} + e^{\pi i n (h_3 + h_1)} \cdot e^{2\pi i n (r h_1 - p h_2 - q h_3)}] \end{aligned}$$

$= \text{Na.} A + \text{Cl.} B + \text{O.} C$, worin zur Abkürzung A , B und C die entsprechenden eckigen Klammern bedeuten und $\text{Na} = 10$, $\text{Cl} = 12$ und $\text{O} = 10$ (entsprechend der Elektronenzahl, wie weiter oben in § 4 und § 5 dargelegt wurde) zu setzen ist.

Die allgemeine Diskussion von S ergibt:

I. n ungerade.

1. Alle drei Indizes voneinander verschieden. Dann wird bei Vertauschung zweier Indizes, z. B. von h_2 mit h_3 aus

$$\begin{aligned} a) A & \rightarrow A'; A = A_1 + e^{\pi i (h_1 + h_2)} \cdot A_2 + e^{\pi i (h_2 + h_3)} \cdot A_3 + e^{\pi i (h_3 + h_1)} \cdot A_4, \\ A' & = A_1 + e^{\pi i (h_1 + h_3)} \cdot A_3 + e^{\pi i (h_3 + h_2)} \cdot A_2 + e^{\pi i (h_2 + h_1)} \cdot A_4. \end{aligned}$$

Hier sind nun vier Fälle zu unterscheiden:

$$\begin{array}{ll} a_1) h_1 = 2\lambda + 1 & a_2) h_1 = 2\lambda, \quad 2\lambda + 1 \\ h_2 = 2\mu + 1 & h_2 = 2\mu, \quad 2\mu + 1 \\ h_3 = 2\nu + 1 & h_3 = 2\nu + 1, \quad 2\nu \\ A = A' & A \neq A'. \\ a_3) h_1 = 2\lambda, \quad 2\lambda + 1 & a_4) h_1 = 2\lambda + 1, \quad 2\lambda \\ h_2 = 2\mu + 1, \quad 2\mu & h_2 = 2\mu, \quad 2\mu + 1 \\ h_3 = 2\nu, \quad 2\nu + 1 & h_3 = 2\nu, \quad 2\nu + 1 \\ A \neq A' & A \neq A' \end{array}$$

b) $B \rightarrow B'$; für B gilt genau dasselbe wie für A .

$$c) C \rightarrow C'; C' = e^{2\pi i n(p h_1 + r h_2 + q h_3)} + \dots$$

Schon dieses erste Glied kommt in C überhaupt nicht vor, also ist sicher $C \neq C'$.

2. Zwei Indizes sind einander gleich, z. B. $h_1 = h_2$.

$$a) A \rightarrow A'; A = e^{2\pi i n a \Sigma h} + e^{2\pi i h_2} \cdot e^{-2\pi i n a h_3} + e^{\pi i (h_2 + h_3)} \cdot e^{2\pi i n a (-2 h_2 + h_3)} + e^{\pi i (h_3 + h_2)} \cdot e^{-2\pi i n a h_3}.$$

Bei Vertauschung von h_2 mit h_3 wird:

$$A' = e^{2\pi i n a \Sigma h} + e^{\pi i (h_2 + h_3)} \cdot e^{2\pi i n a (-2 h_2 + h_3)} + e^{\pi i (h_3 + h_2)} \cdot e^{-2\pi i n a h_3} + e^{2\pi i h_2} \cdot e^{-2\pi i n a h_3},$$

also ersichtlich $A = A'$.

b) $B \rightarrow B'$; für B gilt wieder dasselbe wie für A .

c) $C \rightarrow C'$

$$C = \{ e^{2\pi i n(p+q)h_2 + r h_3} + e^{2\pi i n(q+r)h_2 + p h_3} + e^{2\pi i n(r+p)h_2 + q h_3} \} \\ + e^{2\pi i h_2} \{ e^{2\pi i n[-(p+q)h_2 - r h_3] + e^{2\pi i n[-(q+r)h_2 - p h_3] + e^{2\pi i n[-(r+p)h_2 - q h_3]} \} \\ + e^{\pi i (h_2 + h_3)} \{ e^{2\pi i n[-(p+q)h_2 + r h_3] + e^{2\pi i n[-(q+r)h_2 + p h_3] + e^{2\pi i n[-(r+p)h_2 + q h_3]} \} \\ + e^{\pi i (h_3 + h_2)} \{ e^{2\pi i n[(p-q)h_2 - r h_3] + e^{2\pi i n[(q-r)h_2 - p h_3] + e^{2\pi i n[(r-p)h_2 - q h_3]} \}$$

Bei Vertauschung von h_2 mit h_3 wird:

$$C' = \{ e^{2\pi i n(p+r)h_2 + q h_3} + e^{2\pi i n(q+p)h_2 + r h_3} + e^{2\pi i n(r+q)h_2 + p h_3} \} \\ + e^{\pi i (h_2 + h_3)} \{ e^{2\pi i n[-(p+r)h_2 + q h_3] + e^{2\pi i n[-(q+p)h_2 + r h_3] + e^{2\pi i n[-(r+q)h_2 + p h_3]} \} \\ + e^{\pi i (h_3 + h_2)} \{ e^{2\pi i n[-(p+r)h_2 - q h_3] + e^{2\pi i n[-(q+p)h_2 - r h_3] + e^{2\pi i n[-(r+q)h_2 - p h_3]} \} \\ + e^{2\pi i h_2} \{ e^{2\pi i n[(p-r)h_2 - q h_3] + e^{2\pi i n[(q-p)h_2 - r h_3] + e^{2\pi i n[(r-q)h_2 - p h_3]} \}$$

Man erkennt leicht, daß in diesem Fall auch $C = C'$.

II. n gerade: Dann werden, wie der ursprüngliche Ausdruck für S zeigt, alle Faktoren von der Form $e^{\pi i n(h_i + h_k)}$ gleich 1, woraus folgt:

1. Es ist stets $A = A'$ und $B = B'$.

2. a) Alle drei Indizes verschieden: $C \neq C'$.

b) Zwei Indizes einander gleich: $C = C'$.

Zusammenfassend läßt sich also über den Strukturfaktor aussagen: 1. Sind alle drei Indizes verschieden, so ändert er seinen Wert. 2. Sind zwei Indizes einander gleich, so behält er seinen Wert bei Vertauschung zweier Indizes.

Diese Tatsache entspricht auch vollkommen der Beobachtung (vgl. Tabelle 3) und stützt somit die Richtigkeit der zugrunde gelegten Raumgruppe T^4 . Im Zusammenhang damit läßt sich auch gleich eine ganz allgemeine Aussage über die drei Parameter pqr machen: sie müssen nämlich sicher alle drei voneinander verschieden sein. Anderenfalls würde der Strukturfaktor für drei ungerade Indizes zu einer gleichen Intensität bei Vertauschung zweier Indizes führen, was der Beobachtung widerspräche. Denn die Punkte (153) und (135) haben deutlich verschiedene Intensitäten.

Tabelle 3. Zur allgemeinen Prüfung des Strukturfaktors.

Punkt	Indizes	α	λ	Beob. Intensität	Punkt	Indizes	α	λ	Beob. Intensität
1. Punkte mit drei verschiedenen Indizes.									
1	130	17°03'	1,215	3	—	—	—	—	—
2	270	14 39	0,455	4	—	—	—	—	—
3	140	12 53	0,709	3	36	104	13°11'	0,725	2
4	150	9 58	0,445	1	43	105	10 27	0,466	7
5	160	8 16	0,310	1	48	106	8 47	0,329	5
6	4 13 2	15 43	0,258	1	—	—	—	—	—
7	271	14 33	0,448	2	32	217	14 47	0,455	3
8	281	12 47	0,349	1	37	218	13 02	0,356	2
14	283	15 18	0,494	2	—	—	—	—	—
16	254	15 40	0,528	1	22	245	15 59	0,538	2
24	216	17 03	0,600	1	—	—	—	—	—
26	123	14 19	0,866	2	17	132	14 07	0,854	1
18	274	12 37	0,345	2	35	247	12 50	0,351	1
19	142	11 22	0,564	5	39	124	11 29	0,569	4
20	152	9 21	0,389	7	45	125	9 38	0,400	8
21	162	7 55	0,282	7	50	126	8 13	0,293	2
27	256	13 08	0,369	2	—	—	—	—	—
29	276	11 10	0,269	1	—	—	—	—	—
30	143	10 11	0,455	9	40	134	10 11	0,455	6
31	153	8 37	0,332	6	46	135	8 47	0,338	5
34	237	13 35	0,391	4	—	—	—	—	—
42	154	7 48	0,275	4	47	145	7 55	0,279	5
51	136	7 34	0,249	2	—	—	—	—	—
2. Punkte mit zwei gleichen Indizes.									
9	131	16°10'	1,100	2	25	113	16°24'	1,116	2
10	272	14 04	0,422	1	33	227	14 19	0,429	1
11	141	12 19	0,659	2	38	114	12 41	0,678	2
12	151	9 54	0,434	2	44	115	10 14	0,448	2
13	161	8 13	0,304	1	49	116	8 30	0,314	1
15	122	17 23	1,309	2	—	—	—	—	—
23	255	14 33	0,448	1	—	—	—	—	—
28	133	12 03	0,628	4	—	—	—	—	—
41	144	8 57	0,355	2	—	—	—	—	—

Es sei übrigens bemerkt, daß sich im vorliegenden Falle der Ausdruck S noch in eine übersichtlichere und vor allem für die praktische Rechnung handlichere und bequemere Form bringen läßt. Man kann nämlich die Exponentialfunktionen in trigonometrische Funktionen zerlegen, in geeigneter Weise zusammenfassen und erhält dann, wenn man vier verschiedene Paare von Indizestripeln unterscheidet, für A , B und C verhältnismäßig einfache und ganz ähnlich gebaute Ausdrücke. Der Vollständigkeit wegen ist dabei auch der Fall, daß alle drei Indizes gerade sind, mit aufgeführt. Dieser entspricht dann einem geraden n , die übrigen einem ungeraden. Ferner ist zur Abkürzung $2\pi a = \alpha$, $2\pi b = \beta$, $2\pi p = \xi$, $2\pi q = \eta$ und $2\pi r = \zeta$ gesetzt, da man ja doch mit Winkeln zu rechnen hat. Die Ausdrücke nehmen danach, wenn man den Zahlenfaktor 4 unterdrückt, weil es

ja nur auf die Proportionalität mit dem Strukturfaktor ankommt, folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned}
 1. \quad & h_1 = 2\lambda + 1, 2\lambda \quad h_2 = 2\mu + 1, 2\mu \quad h_3 = 2\nu + 1, 2\nu \\
 & A = \cos n\alpha h_1 \cos n\alpha h_2 \cos n\alpha h_3 - i \sin n\alpha h_1 \sin n\alpha h_2 \sin n\alpha h_3 \\
 & B = \cos n\beta h_1 \cos n\beta h_2 \cos n\beta h_3 - i \sin n\beta h_1 \sin n\beta h_2 \sin n\beta h_3 \\
 & C = \cos n\xi h_1 \cos n\eta h_2 \cos n\xi h_3 - i \sin n\xi h_1 \sin n\eta h_2 \sin n\xi h_3 \\
 & \quad + \cos n\eta h_1 \cos n\xi h_2 \cos n\xi h_3 - i \sin n\eta h_1 \sin n\xi h_2 \sin n\xi h_3 \\
 & \quad + \cos n\xi h_1 \cos n\xi h_2 \cos n\eta h_3 - i \sin n\xi h_1 \sin n\xi h_2 \sin n\eta h_3 \\
 2. \quad & h_1 = 2\lambda, 2\lambda + 1 \quad h_2 = 2\mu, 2\mu + 1 \quad h_3 = 2\nu + 1, 2\nu \\
 & A = -\sin n\alpha h_1 \cos n\alpha h_2 \sin n\alpha h_3 + i \cos n\alpha h_1 \sin n\alpha h_2 \cos n\alpha h_3 \\
 & B = -\sin n\beta h_1 \cos n\beta h_2 \sin n\beta h_3 + i \cos n\beta h_1 \sin n\beta h_2 \cos n\beta h_3 \\
 & C = -\sin n\xi h_1 \cos n\eta h_2 \sin n\xi h_3 + i \cos n\xi h_1 \sin n\eta h_2 \cos n\xi h_3 \\
 & \quad - \sin n\eta h_1 \cos n\xi h_2 \sin n\xi h_3 + i \cos n\eta h_1 \sin n\xi h_2 \cos n\xi h_3 \\
 & \quad - \sin n\xi h_1 \cos n\xi h_2 \sin n\eta h_3 + i \cos n\xi h_1 \sin n\xi h_2 \cos n\eta h_3 \\
 3. \quad & h_1 = 2\lambda, 2\lambda + 1 \quad h_2 = 2\mu + 1, 2\mu \quad h_3 = 2\nu, 2\nu + 1 \\
 & A = -\cos n\alpha h_1 \sin n\alpha h_2 \sin n\alpha h_3 + i \sin n\alpha h_1 \cos n\alpha h_2 \cos n\alpha h_3 \\
 & B = -\cos n\beta h_1 \sin n\beta h_2 \sin n\beta h_3 + i \sin n\beta h_1 \cos n\beta h_2 \cos n\beta h_3 \\
 & C = -\cos n\xi h_1 \sin n\eta h_2 \sin n\xi h_3 + i \sin n\xi h_1 \cos n\eta h_2 \cos n\xi h_3 \\
 & \quad - \cos n\eta h_1 \sin n\xi h_2 \sin n\xi h_3 + i \sin n\eta h_1 \cos n\xi h_2 \cos n\xi h_3 \\
 & \quad - \cos n\xi h_1 \sin n\xi h_2 \sin n\eta h_3 + i \sin n\xi h_1 \cos n\xi h_2 \cos n\eta h_3 \\
 4. \quad & h_1 = 2\lambda + 1, 2\lambda \quad h_2 = 2\mu, 2\mu + 1 \quad h_3 = 2\nu, 2\nu + 1 \\
 & A = -\sin n\alpha h_1 \sin n\alpha h_2 \cos n\alpha h_3 + i \cos n\alpha h_1 \cos n\alpha h_2 \sin n\alpha h_3 \\
 & B = -\sin n\beta h_1 \sin n\beta h_2 \cos n\beta h_3 + i \cos n\beta h_1 \cos n\beta h_2 \sin n\beta h_3 \\
 & C = -\sin n\xi h_1 \sin n\eta h_2 \cos n\xi h_3 + i \cos n\xi h_1 \cos n\eta h_2 \sin n\xi h_3 \\
 & \quad - \sin n\eta h_1 \sin n\xi h_2 \cos n\xi h_3 + i \cos n\eta h_1 \cos n\xi h_2 \sin n\xi h_3 \\
 & \quad - \sin n\xi h_1 \sin n\xi h_2 \cos n\eta h_3 + i \cos n\xi h_1 \cos n\xi h_2 \sin n\eta h_3
 \end{aligned}$$

§ 7. Ein einfacher Weg zur Bestimmung der numerischen Werte der Parameter mit Hilfe von einigen einschränkenden, aber plausiblen Voraussetzungen. Nunmehr handelt es sich eben darum, die im Strukturfaktor auftretenden fünf Parameter: a, b, p, q, r zahlenmäßig so festzulegen, daß die damit berechneten Intensitäten der Interferenzpunkte möglichst gut mit den auf der Platte beobachteten übereinstimmen. Eine vollkommene Übereinstimmung ist natürlich nicht zu erwarten, da einerseits absichtliche Vernachlässigungen (die in § 4 erwähnt sind) gemacht wurden, andererseits aber überhaupt noch nicht alle Vorgänge, die bei der ganzen Erscheinung eine Rolle spielen, völlig erforscht sind. Bei der unbegrenzten Zahl von Möglichkeiten erscheint es allerdings zunächst ziemlich aussichtslos oder mindestens nur von einem glücklichen Zufall abzuhängen, darunter fünf geeignete Werte zu finden. Kolkmeijer erwähnt gar nichts

darüber, auf welche Weise er zu seinen Werten kam, während Dickinson ausdrücklich bemerkt, daß sie durch bloßes Probieren ein Wertesystem gefunden hätten, das eine „rohe Übereinstimmung“ der Rechnung mit der Beobachtung liefere, was aber nicht ausschließe, daß es etwa noch andere solche, vielleicht sogar besser passende gebe.

Um nun nicht zu sehr aufs Geratewohl im Dunkeln herumzutappen, wurde in dieser Arbeit der Versuch gemacht, ob sich nicht durch geeignete, infolge der bereits ungefähren Kenntnis der Struktur einleuchtende Annahmen und Voraussetzungen die allzu große Willkür bei der Parameterwahl einschränken läßt. Besonders wertvolle Dienste leistete dabei das von Bragg¹⁾ aufgestellte und von Rinne²⁾ bereits vielfach bestätigte und weiter ausgedehnte „Prinzip der dichten Kugelpackung“ nebst den daraus folgenden Anhaltspunkten für die Größe der „Atombereiche“.

Man betrachte z. B. einmal die Abstände des Cl-Atoms C_1 in der Fig. 3 von den sechs nächsten umgebenden Na-Atomen $N_2, N_3, N_4, N_{\bar{2}}, N_{\bar{3}}, N_{\bar{4}}$. (Die drei Na-Atome $N_{\bar{2}}, N_{\bar{3}}, N_{\bar{4}}$ gehören nicht mehr zu dem Elementarwürfel, sondern bereits zu den angrenzenden Würfeln.) Es gilt nämlich für die Entfernung:

$$\left. \begin{aligned} C_1 N_2: e_{12}^2 &= (b - \tfrac{1}{2} + a)^2 + (b - \tfrac{1}{2} - a)^2 + (b - 1 + a)^2 \\ C_1 N_3: e_{13}^2 &= (b - 1 + a)^2 + (b - \tfrac{1}{2} + a)^2 + (b - \tfrac{1}{2} - a)^2 \\ C_1 N_4: e_{14}^2 &= (b - \tfrac{1}{2} - a)^2 + (b - 1 + a)^2 + (b - \tfrac{1}{2} + a)^2 \end{aligned} \right\} \quad (1a)$$

$$\left. \begin{aligned} C_1 N_{\bar{2}}: e_{1\bar{2}}^2 &= (b - \tfrac{1}{2} + a)^2 + (b - \tfrac{1}{2} - a)^2 + (b + a)^2 \\ C_1 N_{\bar{3}}: e_{1\bar{3}}^2 &= (b + a)^2 + (b - \tfrac{1}{2} + a)^2 + (b - \tfrac{1}{2} - a)^2 \\ C_1 N_{\bar{4}}: e_{1\bar{4}}^2 &= (b - \tfrac{1}{2} - a)^2 + (b + a)^2 + (b - \tfrac{1}{2} + a)^2 \end{aligned} \right\} \quad (1b)$$

Es fällt sofort auf, daß $e_{12} = e_{13} = e_{14} = e$ und $e_{1\bar{2}} = e_{1\bar{3}} = e_{1\bar{4}} = \bar{e}$ ist. Da liegt es nun nahe, zu verlangen, daß auch noch

$$e = \bar{e} = q_1 \quad (1c)$$

sei, damit je ein Na- und Cl-Atom durchweg dieselbe Entfernung von einander haben. Daraus folgt für a und b die einfache Beziehung:

$$\begin{aligned} & (b - \tfrac{1}{2} + a)^2 + (b - \tfrac{1}{2} - a)^2 + (b - 1 + a)^2 \\ &= (b - \tfrac{1}{2} + a)^2 + (b - \tfrac{1}{2} - a)^2 + (b + a)^2 \\ & \quad 1 - a - b = a + b \\ & \quad a + b = \tfrac{1}{2} \end{aligned} \quad (1d)$$

Diese Bedingung ist bei Kolkmeijer genau, bei Dickinson annähernd ($a + b = 0,51$) erfüllt.

Zu einer ähnlichen Betrachtung laden die drei zum Cl-Atom C_1 gehörenden O-Atome O_1^a, O_1^b, O_1^c ein. Jedes von ihnen weist gewisser-

¹⁾ W. L. Bragg, Phil. Mag. **40**, 169, 1920.

²⁾ F. Rinne, ZS. f. phys. Chem. **100**, 408, 1922 und auch Anm. 2, S. 214.

maßen auf zwei Na-Atome hin, die in seiner Nähe liegen, z. B. O_1^a auf N_2 und $N_{\bar{3}}$, O_1^b auf N_4 und $N_{\bar{2}}$ und schließlich O_1^c auf N_3 und N_4 . Für die entsprechenden Abstände ergibt die Rechnung:

$$\left. \begin{aligned} O_1^a N_2: e_{a2}^2 &= (p - \tfrac{1}{2} + a)^2 + (q - \tfrac{1}{2} - a)^2 + (r - 1 + a)^2 \\ O_1^b N_4: e_{b4}^2 &= (q - \tfrac{1}{2} - a)^2 + (r - 1 + a)^2 + (p - \tfrac{1}{2} + a)^2 \\ O_1^c N_3: e_{c3}^2 &= (r - 1 + a)^2 + (p - \tfrac{1}{2} + a)^2 + (q - \tfrac{1}{2} - a)^2 \end{aligned} \right\} (2a)$$

$$\left. \begin{aligned} O_1^a N_{\bar{3}}: e_{a\bar{3}}^2 &= (p + a)^2 + (q - \tfrac{1}{2} + a)^2 + (r - \tfrac{1}{2} - a)^2 \\ O_1^b N_{\bar{2}}: e_{b\bar{2}}^2 &= (q - \tfrac{1}{2} + a)^2 + (r - \tfrac{1}{2} - a)^2 + (p + a)^2 \\ O_1^c N_4: e_{c4}^2 &= (r - \tfrac{1}{2} - a)^2 + (p + a)^2 + (q - \tfrac{1}{2} + a)^2 \end{aligned} \right\} (2b)$$

Ähnlich wie vorhin ist hier $e_{a2} = e_{b4} = e_{c3} = e'$ und $e_{a\bar{3}} = e_{b\bar{2}} = e_{c4} = e'$. In diesem Falle leuchtet es jedoch ganz gewiß noch mehr ein, die Bedingung aufzustellen, daß

$$e' = e' = \varrho_2 \quad (2c)$$

sein soll. Es hat dann nämlich jedes O-Atom von den beiden ihm am nächsten stehenden Na-Atomen die gleiche Entfernung. Diese Annahme ist aber auch vom Standpunkte des „Prinzips der dichten Kugelpackung“ aus ganz natürlich. Denn es würde danach z. B. das O_1^a -Atom berührend zwischen den beiden Na-Atomen N_2 und $N_{\bar{3}}$ einerseits und dem Cl-Atom C_1 andererseits eingebettet liegen. Schließlich stimmt auch noch diese Annahme sehr gut mit dem zu Anfang (§ 5 und Fig. 2) aufgestellten Valenzschema überein. Denn es wird jetzt tatsächlich, wie dort angenommen wurde, das zweifach negative O-Atom durch je ein positives Cl- und zwei positive Na-Atome neutralisiert, und zwar von ersterem zu $\frac{5}{3}$ und von den beiden letzteren zu je $\frac{1}{6}$. Andererseits ist auch wirklich jedes Na-Atom von sechs O-Atomen umgeben, die es berühren und seine einzige positive Ladung zu je $\frac{1}{6}$ ausgleichen. Ferner ist durch die viel stärkere Bindung der O-Atome an das Cl-Atom die ClO_3 -Gruppe erklärt, während von einem selbständigen zusammengehörigen Molekül eigentlich nicht mehr gesprochen werden kann, sondern nur von den einfachen Natriumionen (einfach positiv) und den wie ein einfach negatives Ion nach außen wirkenden ClO_3 -Gruppen, wie ja auch sonst in Kristallen die Moleküle sich in ein regelmäßiges Nebeneinander von Ionen auflösen.

Die Gleichung (2c) legt einfach einen geometrischen Ort für das O_1^a -Atom fest, und zwar ist dies die Ebene, die auf der Mitte der Verbindungslinie $N_2 N_{\bar{3}}$ senkrecht steht. Ihre Gleichung lautet nach (2c):

$$\left. \begin{aligned} &(p - \tfrac{1}{2} + a)^2 + (q - \tfrac{1}{2} - a)^2 + (r - 1 + a)^2 \\ &= (p + a)^2 + (q - \tfrac{1}{2} + a)^2 + (r - \tfrac{1}{2} - a)^2 \\ &p + 4a q + r(1 - 4a) = 1 - 2a \end{aligned} \right\} \quad (2d)$$

Man kann nun sogar gleich noch einen Schritt weiter gehen und einen zweiten geometrischen Ort für das O_1^a -Atom vorschreiben, indem man verlangt, daß es mit dem Cl-Atom C_1 und den beiden Na-Atomen N_2 und $N_{\bar{3}}$ in derselben Ebene liege. Die Gleichung dieser Ebene ist unter Berücksichtigung von Gleichung (1d):

$$32a^2p - 2q + 8ar = -1 + 6a + 8a^2 - 32a^3. \quad (3)$$

Die beiden Gleichungen (2d) und (3) vereinfachen sich wesentlich, wenn der Koordinatenanfangspunkt in das Cl-Atom C_1 verlegt wird durch die Transformation:

$$p - \frac{1}{2} + a = x \quad q - \frac{1}{2} + a = y \quad r - \frac{1}{2} + a = z.$$

Denn es zeigt sich dann, daß die beiden Ebenen (2d) und (3) durch C_1 hindurchgehen. Es wird nämlich aus (2d):

$$x + 4ay + (1 - 4a)z = 0 \quad (4)$$

und aus (3)

$$16a^2x - y + 4az = 0 \quad (5)$$

Diese zwei Ebenen bestimmen nun ihrerseits wieder einen neuen geometrischen Ort für das O_1^a -Atom, nämlich die Verbindungslinie von der Mitte von $N_2N_{\bar{3}}$ nach C_1 . Man vergleiche dazu Fig. 4, in der die Ebene (5) als Zeichenebene dargestellt ist.

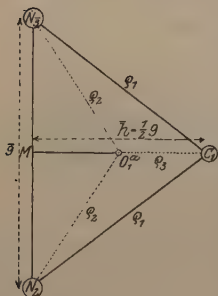


Fig. 4.

An dieser Stelle möge auch auf einige interessante regelmäßige Beziehungen zwischen den Abständen der Na- und Cl-Atome untereinander hingewiesen werden, die eng mit der Bedingung (1d) zusammenhängen und damit ihre Berechtigung stützen. Das Cl-Atom C_1 bildet mit seinen sechs nächsten umgebenden Na-Atomen ($N_2, N_3, N_4, N_{\bar{2}}, N_{\bar{3}}, N_{\bar{4}}$) 12 gleichschenklige Dreiecke. Die Schenkel sind alle einander gleich,

und zwar nach Gleichung (1c): $q_1 = \sqrt{\frac{1}{4} + 4a^2}$. Dagegen sind ihre Grundlinien verschieden, doch so, daß sie in den drei Dreiecken, die ein O-Atom enthalten ($N_2N_{\bar{3}}, N_{\bar{2}}N_4, N_3N_{\bar{4}}$), und in den Dreiecken ohne O-Atom ($N_2N_4, N_3N_4, N_2N_{\bar{3}}$) einander gleich sind. Die Länge der Grundlinie in den Dreiecken dieser Art ist:

$$\bar{g} = \sqrt{\frac{1}{3} - 2a + 8a^2} \quad \text{und die Höhe} \quad \bar{h} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{2} + 2a + 8a^2},$$

in denen zweiter Art (das sind die übrigen sechs möglichen):

$$g = \sqrt{\frac{1}{2} + 2a + 8a^2} \quad \text{und die Höhe} \quad h = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{2} - 2a + 8a^2}.$$

Es ist mithin $g = 2\bar{h}$ und $\bar{g} = 2h$, d. h. der Flächeninhalt ist bei allen 12 Dreiecken gleich groß.

Aus den Gleichungen (4) und (5) läßt sich aber auch noch eine sehr wichtige Schlußfolgerung ziehen. Wenn nämlich das O_1^a -Atom auf die Linie MC_1 beschränkt ist, so gelten für seine Koordinaten pqr die Grenzen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} - a < p < \frac{1}{2} - a \\ \frac{1}{2} &> q > \frac{1}{2} - a \\ \frac{3}{4} &> r > \frac{1}{2} - a \end{aligned}$$

oder für die neuen Koordinaten xyz :

$$\left. \begin{aligned} -\frac{1}{4} < x < 0 \\ a > y > 0 \\ \frac{1}{4} + a > z > 0 \end{aligned} \right\} \quad (5a)$$

Dabei durchlaufen jedoch die xyz ihre Intervalle nicht unabhängig voneinander, sondern so, daß der durch sie bestimmte Punkt stets auf MC_1 liegt. Sonst wäre die weiter unten vollzogene Addition nicht zulässig.

Nun liegen aber die drei O-Atome in einer Ebene, die senkrecht auf der Diagonale N_1C_1 , und zwar vermutlich in der Nähe von C_1 steht. Die Koordinaten dieses Schnittpunktes seien b', b', b' . Dann müssen die pqr stets die Gleichung dieser Ebene erfüllen:

$$p + q + r = 3b' \quad (6)$$

oder in den neuen Koordinaten, wenn $b' = \frac{1}{2} - a + v$ gesetzt wird:

$$x + y + z = 3v. \quad (6a)$$

Durch Addition der Ungleichungen (5a) erhält man

$$2a > x + y + z > 0 \quad \text{oder} \quad 2a > 3v > 0, \quad (6b)$$

und damit das wichtige Ergebnis, daß die Ebene der O-Atome die Diagonale nicht innerhalb N_1C_1 , sondern nur außerhalb schneiden kann. Diese Bedingung ist zum Beispiel bei Kolkmeijer nicht erfüllt, wohl aber bei Dickinson. Man ist auch gleich darüber unterrichtet, wie weit die Sauerstoffatomebene höchstens über C_1 hinausgeschoben sein kann. Denn v liegt ja in den Grenzen:

$$\frac{2}{3}a > v > 0 \quad \text{und} \quad v \cdot \sqrt{3} \text{ ist die Verschiebung.}$$

Endlich läßt sich noch ein dritter geometrischer Ort für das O_1^a -Atom angeben, nämlich eine Kugel mit dem Radius $O \rightarrow \text{Cl} = \varrho_3$ um das Cl-Atom C_1 :

$$(p - \frac{1}{2} + a)^2 + (q - \frac{1}{2} + a)^2 + (r - \frac{1}{2} + a)^2 = \varrho_3^2 \quad (7)$$

oder

$$x^2 + y^2 + z^2 = \varrho_3^2. \quad (7a)$$

Aus den drei geometrischen Örtern:

$$x + 4ay + (1 - 4a)z = 0, \quad (4)$$

$$16a^2x - y + 4az = 0, \quad (5)$$

$$x^2 + y^2 + z^2 = \varrho_3^2, \quad (7a)$$

ergibt sich:

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{-\varrho_3}{\sqrt{2(1 + 4a + 16a^2)}}, \\ y &= \frac{4a\varrho_3}{\sqrt{2(1 + 4a + 16a^2)}}, \\ z &= \frac{(1 + 4a)\varrho_3}{\sqrt{2(1 + 4a + 16a^2)}} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Die Vorzeichen sind durch die Ungleichungen (5a) bestimmt.

Auf diese Weise ist also erreicht, daß statt der ursprünglichen fünf Parameter a, b, p, q, r nur noch zwei, nämlich a und ϱ_3 zu bestimmen sind. Man könnte sogar noch weiter gehen und unter Hinzuziehung der Gleichung (2c) (am einfachsten unmittelbar aus Fig. 4) a durch ϱ_2 und ϱ_3 ausdrücken. Doch wird die Gleichung für a vom vierten Grad und ferner sind ϱ_2 und besonders ϱ_3 aus dem „Prinzip der dichten Kugelpackung“ nicht genau genug bekannt, um so einfach durch Berechnung sämtliche fünf Parameter zu finden. Immerhin bieten die Werte von ϱ_2 und ϱ_3 , wie sie sich nach Braggs¹⁾ Berechnungen ergeben, wertvolle Anhaltspunkte. Als Radius für den zu jedem Atom gehörigen kugelförmig gedachten Bereich ist nach Bragg (die Änderungen, die nach den neueren Berechnungen von Rinne²⁾ anzubringen sind, spielen hier keine Rolle, wo es sich ja nur um ungefähre Anhaltspunkte handelt) zu setzen für:

$$\left. \begin{aligned} \text{O} &: 0,65 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \\ \text{Cl} &: 1,05 \cdot 10^{-8} \text{ " } \\ \text{Na} &: 1,77 \cdot 10^{-8} \text{ " } \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{oder in Einheiten der} \\ &\text{Elementarwürfelkante} \end{aligned} \left\{ \begin{aligned} &= 0,10 \\ &= 0,16 \\ &= 0,27 \end{aligned} \right.$$

Daraus folgt:

$$\varrho_2 = 0,37 \text{ für den Abstand der O- von den Na-Atomen,}$$

$$\varrho_3 = 0,26 \text{ für den Abstand der O- von den Cl-Atomen.}$$

Davon gilt der Wert von ϱ_2 gewiß auch für den vorliegenden Fall, da die angegebenen Radien dem neutralen O- und dem einfach positiven Na-Atom entsprechen. Hier ist zwar allerdings O zweifach negativ, hat also zwei Elektronen mehr. Doch wird dadurch nur die äußere Schale vollzählig, der Bereich indes wohl kaum verändert.

¹⁾ W. L. Bragg, Phil. Mag. **40**, 169, 1920.

²⁾ F. Rinne, ZS. f. phys. Chem. **100**, 408, 1922 und auch Anm. 2, S. 214.

Übrigens ist nicht recht verständlich, weshalb sowohl bei Bragg als auch bei Rinne der Radius nur für ein neutrales O-Atom aufgeführt ist, während doch in einer Reihe von Verbindungen das O-Atom wohl sicher als zweifach negatives Ion auftritt. Dagegen gehört der für das Chlor berechnete Radius zu einem einfach negativen Ion, wie es etwa bei NaCl auftritt, während hier nach der angenommenen Elektronenverteilung (§ 5) das Chlor fünffach positiv geladen ist. Infolgedessen wird sein Bereich kleiner sein als der von Bragg und Rinne angegebene, und zwar wird er, da das Chlor seinen äußeren Elektronenring fast völlig, bis auf zwei Elektronen, verloren hat, dem des Sauerstoffs ziemlich nahe kommen. Man könnte nach Bragg¹⁾ auch noch die besonders innige Verbindung zwischen dem Cl- und den O-Atomen für eine Verkleinerung des Bereichs verantwortlich machen. Sein Radius wird also zwischen 0,10 und 0,16 liegen, und somit gilt für ϱ_3 $0,20 < \varrho_3 < 0,26$. Dabei liegt es höchstwahrscheinlich näher bei der unteren Grenze als bei der oberen.

Aus der schon erwähnten Gleichung vierten Grades für a (die sich aus Fig. 4 leicht ableiten läßt):

$$16a^4 + 8a^2\left(\frac{1}{4} - \varrho_2^2\right) - 2a\varrho_3^2 = \frac{\varrho_2^2}{2} - \frac{1}{16} - (\varrho_2^2 - \varrho_3^2)^2$$

läßt sich über die möglichen Werte von a nicht viel mehr entnehmen als die einfache Anschauung schon vermuten läßt. Da der Koeffizient von a^2 für den in Frage kommenden Bereich ($\varrho_2 \sim 0,37$) positiv ist, ist die Kurve der Gleichung annähernd eine Parabel, die nur durch das Glied $16a^4$ noch steiler gemacht wird; infolgedessen kann die Gleichung höchstens zwei reelle Wurzeln haben. Ein roher Überschlag ergibt, daß diese für $\varrho_2 = 0,374$ ($\varrho_2^2 = 0,14$) und $\varrho_3 = 0,23$ die Werte 0 und 0,1 annehmen, für $\varrho_3 = 0,21$, 0,03 und 0,07, sich dann sehr rasch nähern, um für $\varrho_3 = 0,20$ bereits imaginär zu werden. Es liegt also a sicher zwischen 0 und 0,1. Genauere Grenzen anzugeben, hat, wie schon gesagt, keinen Zweck, da die kleinsten Schwankungen von ϱ_2 schon einen beträchtlichen Einfluß in der Gleichung auf a ausüben. Nun müßte man eben probieren, welche Kombination von a und ϱ_3 (wobei nur die Intervalle $0 < a < 0,1$ und $0,20 < \varrho_3 < 0,23$ in Betracht kämen) die Interferenzerscheinung am besten erklärt.

§ 8. Endgültige wirkliche Bestimmung der numerischen Werte der Parameter auf allgemeinerem Wege unter Beibehaltung nur einer, und zwar der plausibelsten Annahme

¹⁾ W. L. Bragg, Phil. Mag. 40, 169, 1920.

des § 7. Da jedoch diesem Verfahren eine Reihe zwar sehr nahe liegender, aber spezieller und vielleicht doch anfechtbar dünkender Voraussetzungen zugrunde liegt, wurde zur wirklichen Berechnung ein allgemeinerer, aber deshalb auch umständlicherer Weg eingeschlagen. Führt auch dieser zu denselben Ergebnissen, so ist damit wohl nachträglich die Berechtigung zu den an die Spitze gestellten Forderungen erwiesen.

1. Abschnitt. Reduktion der Parameter a, b, p, q, r auf die Parameter a, b, b', ϱ_3 . Es soll jetzt nur die Voraussetzung (2c) beibehalten werden, daß das O_1^a -Atom von den beiden Na-Atomen N_2 und N_3 gleich weit entfernt sein soll, weil sie die wahrscheinlichste ist. Dagegen braucht es nicht mehr in der Ebene durch $C_1 N_2 N_3$ zu liegen. Auch soll die Möglichkeit zugelassen sein, daß die Bedingung (1d) nicht streng erfüllt ist, immerhin aber noch annähernd. Dann ist die Lage des O_1^a -Atoms durch drei geometrische Örter festgelegt, einmal durch die Mittellotebene auf der Verbindungslinie $N_2 N_3$, zweitens durch die Ebene, auf der es gemeinsam mit den beiden übrigen zu C_1 gehörigen O-Atomen liegen muß, und drittens durch eine Kugel um C_1 mit dem Abstand ϱ_3 als Radius. Die entsprechenden Gleichungen lauten:

$$p + 4aq + r(1 - 4a) = 1 - 2a, \quad (2d)$$

$$p + q + r = 3b', \quad (6)$$

$$(p - b)^2 + (q - b)^2 + (r - b)^2 = \varrho_3^2. \quad (7b)$$

(7b) entspricht der früheren Gleichung (7), nur ist in ihr $\frac{1}{2} - a$ durch b ersetzt, weil jetzt die Gleichung $a + b = \frac{1}{2}$ nicht als streng gültig vorausgesetzt wird. Die Ausrechnung von (7b) liefert unter Benutzung von (6):

$$p^2 + q^2 + r^2 - 2b(p + q + r) = \varrho_3^2 - 3b^2$$

$$p^2 + q^2 + r^2 - 6bb' = \varrho_3^2 - 3b^2.$$

Ferner folgt aus (6) durch quadrieren:

$$p^2 = 9b'^2 + q^2 + r^2 - 6b'q - 6b'r + 2qr,$$

durch Subtraktion:

$$2q^2 + 2r^2 + 2qr - 6b'q - 6b'r = \varrho_3^2 - 6b'^2 - 3(b' - b)^2,$$

$$q^2 - q(3b' - r) = \frac{1}{2}[\varrho_3^2 - 6b'^2 - 3(b' - b)^2 - 2r^2 + 6b'r],$$

$$q = \frac{1}{2}[3b' - r \pm \sqrt{9b'^2 - 6b'r + r^2 + 2\varrho_3^2 - 12b'^2 - 6(b' - b)^2 - 4r^2 + 12b'r}],$$

$$q = \frac{1}{2}[3b' - r \pm \sqrt{2\varrho_3^2 - 3(r - b')^2 - 6(b' - b)^2}].$$

Es ist aber nach (2d) auch (wenn man $p + r$ durch $3b' - q$ ersetzt):

$$q = \frac{3b' + 2a - 1 - 4ar}{1 - 4a}. \quad (2e)$$

Also ergibt sich folgende Gleichung für r :

$$\begin{aligned} 2(3b' + 2a - 1 - 4ar) &= (1 - 4a)(3b' - r \pm \sqrt{2\rho_3^2 - 3(r - b')^2 - 6(b' - b)^2}) \\ 6b' + 4a - 2 - 8ar &= 3b' - r - 12ab' + 4ar \pm (1 - 4a) \\ &\quad \sqrt{2\rho_3^2 - 3(r - b')^2 - 6(b' - b)^2}, \\ 2(2a + 2b' - 1) - 12a(r - b') + (r - b') &= \pm(1 - 4a)\sqrt{2\rho_3^2 - 3(r - b')^2 - 6(b' - b)^2}. \end{aligned}$$

Zur Abkürzung sei gesetzt:

$$\begin{aligned} r - b' &= z, \\ 2a + 2b' - 1 &= M, \\ 2\rho_3^2 - 6(b' - b)^2 &= P. \end{aligned}$$

Dann vereinfacht sich die Gleichung:

$$\begin{aligned} z(1 - 12a) + 2M &= \pm(1 - 4a)\sqrt{P - 3z^2}, \\ z^2(1 - 12a)^2 + 4M(1 - 12a)z + 4M^2 &= (1 - 4a)^2 P - 3(1 - 4a)^2 z^2, \\ z^2[(1 - 12a)^2 + 3(1 - 4a)^2] + 4M(1 - 12a)z &= (1 - 4a)^2 P - 4M^2. \end{aligned}$$

Zur weiteren Abkürzung sei:

$$(1 - 12a)^2 + 3(1 - 4a)^2 = 4(1 - 12a + 48a^2) = 4N.$$

Dann folgt für z der Wert:

$$\begin{aligned} z &= \frac{1}{2N}[-M(1 - 12a) \pm \sqrt{M^2(1 - 12a)^2 + N(1 - 4a)^2 P - 4NM^2}], \\ &= \frac{1}{2N}[-M(1 - 12a) \pm \sqrt{M^2[4N - 3(1 - 4a)^2] + N(1 - 4a)^2 P - 4NM^2}], \\ &= \frac{1}{2N}[-M(1 - 12a) \pm (1 - 4a)\sqrt{NP - 3M^2}]. \end{aligned}$$

Durch eine ganz analoge Rechnung findet man für $q - b' = y$:

$$y = \frac{1}{2N}[M(1 - 6a) + 2a\sqrt{NP - 3M^2}].$$

Das Vorzeichen der Wurzel ist bei y und z entgegengesetzt zu wählen, damit die Gleichung (2e) erfüllt wird. Setzt man jetzt noch $p - b' = x$, so folgt aus Gleichung (6):

$$x + y + z = 0.$$

Da also $x = -(y + z)$ ist, sieht der Ausdruck für x so aus:

$$x = \frac{1}{2N}[-M + (1 - 8a)\sqrt{NP - 3M^2}].$$

Zur besseren Übersicht seien nunmehr die pqr -Werte noch einmal zusammengestellt:

$$\left. \begin{aligned} p &= b' + x; \quad x = \frac{1}{2N}[-M \mp (1 - 8a) \sqrt{NP - 3M^2}], \\ q &= b' + y; \quad y = \frac{1}{N}[M(1 - 6a) \mp 2a \sqrt{NP - 3M^2}], \\ r &= b' + z; \quad z = \frac{1}{2N}[-M(1 - 12a) \pm (1 - 4a) \sqrt{NP - 3M^2}]. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Dabei bedeutet:

$$\begin{aligned} M &= 2a + 2b' - 1, \\ N &= 1 - 12a + 48a^2, \\ P &= 2[\varrho_3^2 - 3(b' - b)^2]. \end{aligned}$$

Auf diese Weise ist die Zahl der Parameter auf vier zurückgeführt: a, b, b', ϱ_3 . Und diese haben außerdem den Vorteil, daß nur noch a einen größeren Spielraum hat, während für die übrigen die Grenzen verhältnismäßig eng gesteckt sind. Diese sind für ϱ_3 , wie schon gezeigt wurde, 0,20 und 0,26, wobei die Grenzen selbst kaum erreicht werden dürften. Für b' folgen sie aus den obigen Ausdrücken für xyz . Denn, damit diese reell werden, muß der Radikand positiv sein. Setzt man ihn gleich 0, so liefern die Wurzeln dieser Gleichung für b' die gewünschten Grenzen:

$$NP - 3M^2 = 0$$

oder ausführlich:

$$2N[\varrho_3^2 - 3(b' - b)^2] = 3(2a + 2b' - 1)^2.$$

Man setze (ähnlich wie in § 7 bei Gleichung (6a)) $b' - b = v$ und zur Abkürzung: $2a + 2b - 1 = M'$. v ist dann wieder ein Maß dafür, wieviel die Ebene der Sauerstoffatome vom Cl-Atom wegverschoben ist.

$$2N[\varrho_3^2 - 3v^2] = 3(M' + 2v)^2,$$

$$2N\varrho_3^2 - 6Nv^2 = 3M'^2 + 12M'v + 12v^2,$$

$$6(N+2)v^2 + 12M'v = 2N\varrho_3^2 - 3M'^2,$$

$$v = \frac{1}{N+2} \left(-M' \pm \sqrt{M'^2 + (N+2) \frac{N\varrho_3^2}{3} - (N+2) \frac{M'^2}{2}} \right),$$

$$v = \frac{1}{N+2} \left(-M' \pm \sqrt{\frac{1}{3}\varrho_3^2 N(N+2) - \frac{1}{2}NM'^2} \right). \quad (10)$$

In dem Falle, wo die Bedingung (1d) genau oder wenigstens annähernd erfüllt ist, wird $M' = 0$ oder doch sehr klein, so daß dann der Ausdruck für die maximale Verschiebung der Sauerstoffatomebene sich sehr vereinfacht:

$$v = \pm \varrho_3 \sqrt{\frac{N}{3(N+2)}}. \quad (10a)$$

2. Abschnitt. Ungefähre Bestimmung von a und b . Was b anbelangt, so ist seine Abweichung von dem Wert $\frac{1}{2} - a$, wie ihn die Bedingung (1d) forderte, jedenfalls ziemlich gering, so daß seine Grenzen im wesentlichen mit denen von a festgelegt sind.

Dagegen lassen sich für a nicht so ohne weiteres feste Grenzen ermitteln. Da Na und Cl beide positive Ionen sein sollen, letzteres sogar fünffach positiv, ist anzunehmen, daß sie sich auf der Diagonale nicht allzu nahe kommen. Für den ganz unwahrscheinlichen Fall, daß ihr Abstand dem nahe komme, den sie beim NaCl auf der Würfelkante haben, ist $a = \frac{1}{8}$, wenn $a + b = \frac{1}{2}$ als näherungsweise richtig angenommen wird. Also liegt a sicher zwischen 0 und 0,125. Eine schärfere Bestimmung ist nun nur noch durch Probieren möglich. Für eine erste rohe Näherung genügt es, nur den Einfluß der Na- und Cl-Atome auf den Strukturfaktor zu berücksichtigen, um für geeignete Punkte (nach Schiebolds Kombinationsmethode) das Intensitätsverhältnis $|S_1|^2 : |S_2|^2$ prüfen zu können. Es ist dann nach früherem (§ 6):

$$S = \text{Na} \cdot A + \text{Cl} \cdot B.$$

Setzt man hierin $2\pi a = \alpha$ und $2\pi b = \beta$, so läuft α von 0 bis 45° , wenn a die Werte von 0 bis $\frac{1}{8}$ durchläuft und entsprechend β von 180° bis 135° für b von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{8}$. Außerdem soll $n = 1$ sein, d. h. es sollen nur Punkte mit Interferenz erster Ordnung betrachtet werden. Es zeigt sich dann, daß in dem genannten Intervall:

$$B = (-1)^{\Sigma h} \cdot \bar{A}$$

ist, wenn \bar{A} den zu A konjugierten Wert bedeutet, und zwar als Funktion von α betrachtet. Streng genommen, ist in dem Ausdruck S zu unterscheiden zwischen dem zu A gehörenden Wert α_i und dem zu B gehörenden α_k . Da jedoch nach Voraussetzung annähernd $b = \frac{1}{2} - a$ sein soll, kann man für den vorliegenden Fall $\alpha_i = \alpha_k = \alpha$ setzen, weil es zunächst nur darauf ankommt, die ungefähre Stelle von a im Intervall von 0 bis 0,125 zu finden. Es gilt daher:

$$S = \text{Na} \cdot A + \text{Cl} \cdot (-1)^{\Sigma h} \cdot \bar{A}.$$

Dabei ist für Na und Cl 10 bzw. 12 zu setzen. Man hat also zwischen Punkten mit gerader und ungerader Indizesumme zu unterscheiden:

1. Σh gerade: $S = 22 \Re(A) - i 2 \Im(A)$,
2. Σh ungerade: $S = -2 \Re(A) + i 22 \Im(A)$.

Dabei bedeutet:

$$\begin{aligned} \Re(A) &= \text{reeller Teil von } A, \\ \Im(A) &= \text{imaginärer Teil von } A. \end{aligned}$$

Nun wurden für eine Reihe von Punkten die Funktionen $\Re(A)$ bzw. $\Im(A)$ graphisch dargestellt. Die nur mit 2 multiplizierten Teilfunktionen von S wurden vernachlässigt, da ihr Einfluß zu gering ist.

Die beiden Punktpaare (154, 145) und (162, 126) (siehe Fig. 5, 6 und 7), die in der Intensitätsskala an der Stelle 4 und 5, bzw. 7 und 2 stehen, zeigen deutlich, daß α mit großer Wahrscheinlichkeit in dem Intervall von 25° bis 30° , und zwar wohl näher bei der unteren Grenze liegt. Auch die Kurve für das Punktpaar (153, 135) (siehe Fig. 6)

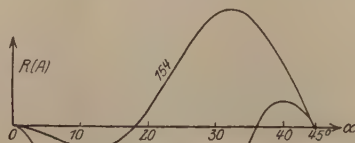


Fig. 5.

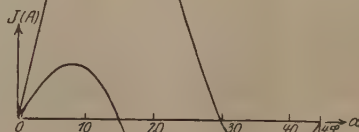


Fig. 6.

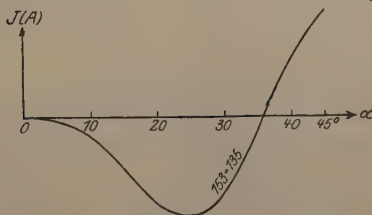


Fig. 7.

ist für beide Punkte dieselbe nach dem, was die Diskussion des Strukturfaktors in § 6 ergab), dem in der Intensitätsskala die Zahlen 6 und 5 zukommen, spricht für diese Stelle. Dem Bereich $25^\circ < \alpha < 30^\circ$ entspricht $0,069 < a < 0,083$ und $0,431 > b > 0,417$.

3. Abschnitt. Prüfung der Werte von Kolkmeijer und Dickinson. Es ist interessant, damit die Werte von Kolkmeijer: $a = 0,083$ ($1/12$) und $b = 0,417$ ($5/12$) sowie die von Dickinson: $a = 0,08$ und $b = 0,43$ zu vergleichen. Sie liegen sämtlich in diesem Intervall. Es lag darum nahe, zunächst einmal unmittelbar die von Kolkmeijer einerseits und Dickinson andererseits gefundenen Werte

für alle fünf Parameter zu übernehmen und zu prüfen, und zwar an den zu Anfang (§ 4) bereits als besonders günstig (für Schiebolds Kombinationsmethode) bezeichneten 16 Punkten. Die Ergebnisse sind in den beiden Tabellen 4 und 5 zusammengestellt. Die erstere enthält außer den Parametern selbst (wobei zu beachten ist, daß die Reihenfolge der pqr -Werte bei Kolkmeijer und Dickinson umgekehrt ist, weil sie linksdrehende Koordinatensysteme benutzen, während hier das übliche rechtsdrehende verwendet ist) noch die Werte der Koordinaten b' für den Schnittpunkt der Sauerstoffatom-ebene mit der Diagonalen, sowie der Größen Q_1 , Q_2 , Q_3 , die an anderer Stelle (§ 7) bereits definiert wurden, und die zugrunde gelegte Elek-

Tabelle 4.

(Der Raumersparnis wegen sind bei den Parameterwerten nur die drei Stellen hinter 0, ... angegeben.)

Parameter	a	b	p	q	r	b'	Q_1		Q_2		Q_3	Elektronenverteilung		
							e	\bar{e}	e'	\bar{e}'		Na	Cl	O
K_1	083	417	306	417	500	407	527		462	398	139	11	17	8
K_2	083	417	306	417	500	407	527		462	398	139	10	12	10
D_1	080	430	300	470	590	453	513	532	368	383	210	11	17	8
D_2	080	430	300	470	590	453	513	532	368	383	210	10	12	10
Kiby	071	429	301	473	590	455	520		375		210	10	12	10

Tabelle 5.

Punkt	Indizes	Beob. Intensität	α	λ	Berechnete Intensität ($I \sim S ^2$) für				
					K_1	K_2	D_1	D_2	Kiby
42	154	4	7°48'	0,275	209	178	175	167	161
47	145	5	7 55	0,279	45	11	200	135	160
21	162	7	7 55	0,282	171	44	535	420	404
50	126	2	8 13	0,293	51	109	39	28	55
13	161	1	8 13	0,304	88	92	31	28	38
49	116	1	8 30	0,314					
5	160	1	8 16	0,310	0	0	36	34	15
48	106	5	8 47	0,329	36	56	521	580	682
31	158	6	8 37	0,332	119	140	105	178	212
46	135	5	8 47	0,338	213	287	154	140	143
18	274	2	12 37	0,345	69	56	95	88	51
35	247	1	12 50	0,351	124	90	82	17	35
8	281	1	12 47	0,349	84	80	166	160	125
37	218	2	13 02	0,356	219	191	398	304	355
20	152	7	9 21	0,389	67	27	238	228	184
45	125	8	9 38	0,400	212	216	319	242	282

tronenverteilung. Die Werte von Kolkmeijer befriedigen die in der vorliegenden Arbeit an die Spitze gestellten Voraussetzungen und Bedingungen sehr schlecht. b' ist kleiner als b , der Schnittpunkt der O -Ebene liegt also innerhalb von $N_1 C_1$, während er außerhalb liegen soll, wie sich auch noch im folgenden (§ 8, 4. Abschnitt) bestätigen wird. q_1 ist einheitlich, da die Bedingung (1d) streng erfüllt ist, dagegen ist q_2 ungleich entgegen der Bedingung (2c) bzw. (2d), und zwar beträchtlich. q_3 schließlich ist entschieden ganz bedeutend zu klein mit 0,14 statt etwa 0,20 bis 0,26, was übrigens die Verfasser am Schlusse ihrer Arbeit selbst zugeben. Wohl aber stimmen die entsprechenden Werte bei Dickinson recht gut mit den Voraussetzungen überein. Wenn auch q_1 zwischen 0,513 und 0,532 abwechselt, so ist diese Schwankung immerhin klein, weil eben bei ihm die Bedingung (1d) nicht genau erfüllt ist. Doch läßt sich dagegen kein zwingender Grund anführen. Auch q_2 erfüllt annähernd die Bedingung (2c). Sein Mittelwert 0,375 stimmt auch mit dem Wert gut überein, der aus dem Prinzip der dichten Kugelpackung dafür folgt, während der Wert von Kolkmeijer davon ebenfalls erheblich abweicht. Die zweite Tabelle (5) enthält für die betrachteten 16 Punkte die Indizes, die beobachtete geschätzte Intensität, die Glanzwinkel, die Wellenlänge und schließlich die berechnete Intensität, einfach gleich $|S|^2$ gesetzt. Die Spalten K_1 und K_2 geben die mit den Kolkmeijerschen Werten berechneten Intensitäten, und zwar K_1 , indem im Strukturfaktor für den Faktor ψ nur die Atomnummern (11, 17, 8) gesetzt wurden, und K_2 auf Grund der hier vorgeschlagenen Elektronenverteilung, die auch unter den in § 4 erwähnten vier Möglichkeiten bei Kolkmeijer enthalten ist. Das Entsprechende gilt in den beiden Spalten D_1 und D_2 für die Werte von Dickinson. Die letzte Spalte enthält die Werte der vorliegenden Arbeit. Man sieht auch in dieser Tabelle wieder, daß die Werte von Kolkmeijer auch die Intensität nicht richtig wiedergeben, daß sie sogar bei einigen Punkten eine der Beobachtung gerade entgegengesetzte Intensitätsverteilung herbeiführen, während diejenigen von Dickinson schon eine viel bessere Übereinstimmung ergeben. Nur beim Punktepaar (153, 135) in Spalte D_1 und (154, 145) in Spalte D_2 ist das Intensitätsverhältnis im Widerspruch mit der Beobachtung. Jedenfalls sprechen beide Tabellen deutlich zugunsten der verschiedenen Annahmen und Voraussetzungen, die für diese Arbeit einen bestimmten Weg weisen sollten.

4. Abschnitt. Endgültige Bestimmung der Zahlenwerte für die Parameter. Da also allem Anschein nach die Werte von

Dickinson der Wahrheit ziemlich nahe kommen, wurden seine Werte für a und b zunächst beibehalten und durch Abänderung von pqr versucht, ob sich eine bessere Übereinstimmung erzielen läßt. Dazu wurden gerade die beiden Punktepaare (154, 145) und (153, 135), die noch nicht stimmten, herangezogen.

Die Gleichungen (9) für pqr enthalten jetzt, wo a und b festgelegt sind, nur noch zwei Parameter b' und q_3 . Dabei gelten für q_3 wieder die Grenzen $0,20' < q_3 < 0,26$ und für b' ergeben sie sich aus Gleichung (10) (da $v = b' - b$) zu

$$0,377 < b' < 0,466 \quad \text{für } q_3 = 0,20,$$

$$0,364 < b' < 0,479 \quad \text{für } q_3 = 0,26.$$

Ferner muß nach dem Prinzip der dichten Kugelpackung, wie früher in § 7 gezeigt wurde, $q_2 \sim 0,37$ sein. Es ist aber auch nach Gleichung (2c) bzw. (2b)

$$q_2^2 = (p + a)^2 + (q - \frac{1}{2} + a)^2 + (r - \frac{1}{2} - a)^2.$$

Also darf $p + a$ sicher nicht größer sein als etwa 0,37, oder es muß $p < 0,29$ sein (da $a = 0,08$ angenommen wird). Nach Gleichung (9) ist jedoch:

$$p = b' - \frac{M}{2N} \mp \frac{1 - 8a}{2N} \sqrt{NP - 3M^2} = \frac{1 - 2a - 2b'(1 - N)}{2N} \mp R,$$

wobei R eine positive Zahl ist.

Dabei wird der erste Bruch im günstigsten Falle (d. h. wo er für ein größtes b' am kleinsten wird), nämlich für $b' = 0,479$ noch 0,31. Also ist für die Wurzel stets das negative Vorzeichen zu wählen, damit p kleiner werden kann. Dadurch sind dann für q und r ebenfalls die Vorzeichen der Wurzel in den Gleichungen (9) eindeutig bestimmt.

Die Tabelle 6 gibt eine Aufstellung der pqr -Werte als Funktion von b' und q_3 in den oben erörterten Grenzen. Es wird auffallen, daß die Tabelle schon bei $b' = 0,42$ abbricht und das Gebiet von $b' = 0,42$ bis $b' = 0,36$ gänzlich fehlt. Doch kann man leicht erkennen, daß von $b' < 0,43$ an die p -Werte $> 0,29$ werden und infolgedessen aus dem oben besprochenen Grunde unbrauchbar sind. Die Berechnung dieses Teiles der Tabelle ist daher tatsächlich überflüssig. Gleichzeitig springt dabei das wichtige Ergebnis heraus, daß $b' > b$ ($b = 0,43$) sein muß, daß also die Ebene der Sauerstoffatome die Diagonale außerhalb des Na- und Cl-Atoms schneidet. Erfreulicherweise wird dadurch wieder ein Schluß bestätigt, der aus den seinerzeit [§ 7, Gleichung (6b)] aufgestellten Voraussetzungen schon damals gezogen wurde. Die Zahlen unmittelbar hinter den Wertetripeln für

Tabelle 6.

$b' \rightarrow$		0,42		0,43		0,44		0,45		0,46		0,47
Q_3 \downarrow			$I \sim$ $ S ^2$		$I \sim$ $ S ^2$		$I \sim$ $ S ^2$		$I \sim$ $ S ^2$		$I \sim$ $ S ^2$	
0,20	p	0,334		0,317		0,304		0,298		0,302		
	q	0,343		0,385		0,431		0,481		0,542		
	r	0,583		0,588		0,585		0,571		0,536		
	154		94		63		14		244		44	
	145		717		403		35		108		646	
0,21	153		256		196		66		161		133	
	135		181		103		33		73		163	
	p	0,330		0,312		0,299		0,292		0,294		
	q	0,340		0,381		0,426		0,476		0,534		
	r	0,590		0,597		0,594		0,582		0,551		
0,22	154		74		46		12		205		86	
	145		630		394		47		132		449	
	153		251		192		60		155		214	
	135		168		86		56		98		123	
	p	0,325		0,308		0,295		0,287		0,287		0,318
0,23	q	0,336		0,377		0,422		0,471		0,528		0,612
	r	0,599		0,605		0,603		0,592		0,565		0,480
	154		58		34		16		164		123	
	145		512		382		68		149		303	
	153		224		173		49		130		272	
0,24	135		140		72		92		128		98	
	p	0,321		0,304		0,290		0,281		0,280		0,296
	q	0,332		0,373		0,418		0,467		0,522		0,593
	r	0,607		0,613		0,612		0,602		0,578		0,521
	154		51		24		29		137		150	
0,25	145		415		365		98		158		249	
	153		187		141		33		96		273	
	135		115		60		136		168		86	
	p	0,317		0,299		0,285		0,276		0,274		0,284
	q	0,328		0,369		0,414		0,462		0,516		0,582
0,26	r	0,615		0,622		0,621		0,612		0,590		0,544
	154		50		18		58		128		167	
	145		345		346		142		152		278	
	153		148		97		20		71		224	
	135		93		49		182		225		81	
0,27	p	0,312		0,295		0,281		0,271		0,267		0,274
	q	0,324		0,365		0,410		0,458		0,511		0,574
	r	0,624		0,630		0,629		0,621		0,602		0,562
	154		53		20		100		140		187	
	145		304		340		191		158		333	
0,28	153		116		66		13		56		155	
	135		89		44		210		289		68	
	p	0,308		0,290		0,276		0,266		0,261		0,266
	q	0,320		0,361		0,406		0,453		0,506		0,567
	r	0,632		0,638		0,638		0,631		0,613		0,578
0,29	154								163		217	
	145								188		380	
	153								50		94	
	135								373		56	

pqr geben die zu diesen Parameterwerten gehörigen berechneten Intensitäten (S^2) für die Punktpaare (154, 145) und (153, 135) an, die ja eben besonders untersucht werden sollten. Nach der Beobachtung müßten die beiden ersten im Verhältnis von etwa 4:5, die zweiten von etwa 6:5 zueinander stehen. Es fällt sogleich auf, daß passende Werte nur wahrscheinlich sind, wenn b' zwischen den außerordentlich engen Grenzen 0,45 und 0,46 liegt. Tabelle 7 zeigt deshalb dieses Intervall noch einmal besonders eingehend berechnet. Die Spalte für $b' = 0,4533\dots$ wurde in die regelmäßige Unterteilung nur deswegen eingeschaltet, weil dies der entsprechende Wert bei Dickinson ist, und die Spalte für $b' = 0,4566\dots$ zur Symmetrie dazu. Hier scheinen in der Gegend von $\varrho_3 \sim 0,23$ und $b' \sim 0,455$ passende Werte zu liegen. Da jedoch auch mit Werten in dieser günstigsten Gegend für einige Punkte, namentlich, wenn auch noch die übrigen Punkte des Diagramms mit den notwendigen Korrekturen herangezogen wurden, keine Übereinstimmung erzielt werden konnte, blieben nur noch kleine Änderungen der Werte für a und b übrig. Diese mußten allerdings sicher klein sein. Davon hat offenbar b gar keinen Einfluß auf die pqr -Werte, wenn es sich etwas ändert, da seine Änderung durch eine entsprechende Änderung von ϱ_3 wieder ausgeglichen werden kann. Wohl aber macht sich eine solche von a bemerkbar, da a überall in den Ausdrücken M und N drinsteckt. Ist auch dieser Einfluß nur von derselben Größe etwa wie die Änderung von a selbst (ersetzt man z. B. $a = 0,08$ durch den Wert $a = 0,07$, so wird der entsprechende Wert für das erste p in Tabelle 6 $p = 0,349$ statt 0,334), so ist er doch zu berücksichtigen. Nach mehreren Versuchen erwiesen sich die folgenden fünf Werte als die günstigsten:

$$a = 0,071; b = 0,429; p = 0,301; q = 0,473; r = 0,590.$$

Mit diesen Werten ergeben sich nicht nur die Intensitäten der 16 Punkte richtig, die für die „Kombinationsmethode“ von Schiebold allein in Frage kamen, sondern auch des weitaus größten Teils der übrigen 35 Punkte. In Tabelle 8 sind alle auftretenden 51 Punkte, nach wachsenden Wellenlängen geordnet, aufgeführt unter Berücksichtigung der eingangs erwähnten Korrekturen (1., 2. und 5. in § 4). Es soll jedoch nicht verschwiegen werden, daß einige wenige Punkte (276, 272, 227, 255, 216) darnach eine gegenüber der beobachteten viel zu große berechnete Intensität zeigen. Dies ist zum Teil den vernachlässigten Korrekturen zuzuschreiben. Auffallenderweise sind die schlechter stimmenden Punkte nur solche mit verhältnismäßig großen Glanzwinkeln und großer Quadratsumme der Indizes (der

Tabelle 7.

$b' \rightarrow$		0,4500	0,4525	0,4533	0,4550	0,4566	0,4575	0,4600
Q_3 \downarrow		$I \sim$ $ S ^2$	$I \sim$ $ S ^2$	$I \sim$ $ S ^2$	$I \sim$ $ S ^2$	$I \sim$ $ S ^2$	$I \sim$ $ S ^2$	$I \sim$ $ S ^2$
0,20	p	0,298	0,297	0,298	0,298	0,299	0,299	0,302
	q	0,481	0,495	0,500	0,510	0,520	0,525	0,542
	r	0,571	0,565	0,562	0,557	0,551	0,548	0,536
	154	244	269	261	223	162	130	44
	145	108	162	196	278	395	451	646
0,21	p	0,292	0,292	0,291	0,292	0,292	0,292	0,294
	q	0,476	0,490	0,495	0,504	0,514	0,519	0,534
	r	0,582	0,576	0,574	0,569	0,564	0,561	0,551
	154	205	252	256	245	205	177	86
	145	132	171	185	217	271	303	449
0,22	p	0,287	0,286	0,286	0,285	0,286	0,286	0,287
	q	0,471	0,485	0,489	0,499	0,508	0,513	0,528
	r	0,592	0,587	0,585	0,581	0,576	0,574	0,565
	154	164	214	225	234	220	201	123
	145	149	205	213	232	242	252	303
0,23	p	0,281	0,280	0,280	0,280	0,279	0,279	0,280
	q	0,467	0,480	0,484	0,493	0,503	0,507	0,522
	r	0,602	0,597	0,596	0,592	0,588	0,586	0,578
	154	137	179	189	208	209	204	150
	145	158	228	248	271	277	272	249
0,24	p	0,276	0,275	0,274	0,274	0,273	0,273	0,274
	q	0,462	0,475	0,480	0,488	0,498	0,502	0,516
	r	0,612	0,607	0,606	0,603	0,599	0,597	0,590
	154	128	159	172	188	199	198	167
	145	152	233	266	309	325	321	278
0,25	p	0,271	0,270	0,269	0,268	0,268	0,268	0,267
	q	0,458	0,470	0,475	0,484	0,492	0,497	0,511
	r	0,621	0,617	0,616	0,613	0,610	0,608	0,602
	154	140	160	173	190	199	201	187
	145	158	226	261	317	362	359	333
0,26	p	0,266	0,264	0,264	0,263	0,262	0,262	0,261
	q	0,453	0,466	0,470	0,479	0,488	0,492	0,506
	r	0,631	0,627	0,626	0,623	0,620	0,618	0,613
	154	163						217
	145	188						380
0,26	153	50						94
	135	373						56

erste Index ist bei allen schon 2). Dadurch würden aber z. B. der Debye-, der Zerstreuungsfaktor ψ und der Absorptionsfaktor stärker beeinflußt werden und die Intensität weiter herunterdrücken. Bei dem Punkt (216) ist der Glanzwinkel ganz besonders groß, und ferner liegt die Wellenlänge, die zu seinem besonders großen Intensitätswert erster Ordnung gehört, schon außerhalb des Bereichs der selektiven Plattenempfindlichkeit, so daß seine Intensität tatsächlich ebenfalls wesentlich kleiner ist. Das letztere gilt überhaupt für alle Punkte von $\lambda > 0,500 \cdot 10^{-8}$ cm an, weshalb ihre berechneten Intensi-

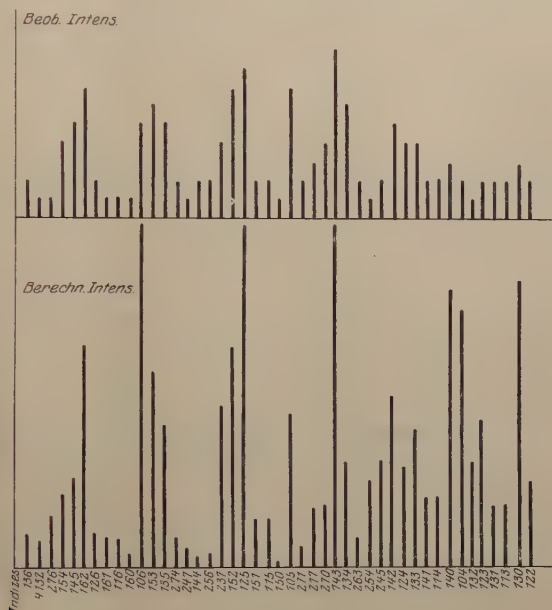


Fig. 8.

täten sämtlich etwas groß erscheinen. So erklärt sich z. B. auch die große berechnete Intensität des Punktpaares (254, 245). Sie rührt in der Hauptsache von der ersten Ordnung her, deren Wellenlänge mit 0,528 gerade hinter die große Empfindlichkeit der Platte fällt, so daß die beobachtete Intensität stark geschwächt erscheint. Doch ist auch bei ihnen das Intensitätsverhältnis von Punkten mit ähnlichen Bedingungen richtig wiedergegeben. Nicht zu verstehen ist allerdings, warum bei dem Punktpaar (281, 218) trotz fast genau denselben Bedingungen die Intensitäten so viel stärker sind als bei dem Punktpaar (274, 247), obwohl für jedes Paar selbst das Verhältnis richtig ist. Vielleicht liegt es daran, daß alle Punkte, die zu den Klassen 1

Tabelle 8.

Nr. der Punkte	Indizes	Σh^2	Glanz- winkel α	Wellenlängen				Primäre Intensität				$I \sim \frac{1}{n^2} S ^2$				beob. und ge- schätzt	Sekundäre Intensität
				λ	$\frac{\lambda}{2}$	$\frac{\lambda}{3}$	$\frac{\lambda}{4}$	$I(\lambda)$	$I\left(\frac{\lambda}{2}\right)$	$I\left(\frac{\lambda}{3}\right)$	$I\left(\frac{\lambda}{4}\right)$	Ordnung					
												1.	2.	3.	4.		
51	136	46	70 34'	0,249	—	—	—	0,37	—	—	—	124	—	—	2	97	
6	413 2	189	15 43	0,258	—	—	—	0,38	—	—	—	353	—	—	1	71	
29	276	89	11 10	0,269	—	—	—	0,40	—	—	—	306	—	—	1	138	
42	154	42	7 48	0,275	—	—	—	0,50	—	—	—	161	—	—	4	191	
47	145		7 55	0,279	—	—	—	0,60	—	—	—	160	—	—	5	228	
21	162	41	7 55	0,282	—	—	—	0,60	—	—	—	404	—	—	7	591	
50	126		8 13	0,293	—	—	—	0,65	—	—	—	55	—	—	2	87	
13	161	38	8 13	0,304	—	—	—	0,75	—	—	—	38	—	—	1	75	
49	116		8 30	0,314	—	—	—	0,75	—	—	—		—	—	—		
5	160	37	8 16	0,310	—	—	—	0,75	—	—	—	15	—	—	1	30	
48	106		8 47	0,329	—	—	—	0,85	—	—	—	682	—	—	5	1567	
31	153	35	8 37	0,332	—	—	—	0,85	—	—	—	212	—	—	6	514	
46	135		8 47	0,338	—	—	—	0,90	—	—	—	143	—	—	5	368	
18	274	69	12 37	0,345	—	—	—	1	—	—	—	51	—	—	2	73	
35	247		12 50	0,351	—	—	—	1	—	—	—	35	—	—	1	50	
8	281	69	12 47	0,349	—	—	—	1	—	—	—	125	—	—	1	181	
37	218		13 02	0,356	—	—	—	1	—	—	—	355	—	—	2	515	
41	144	33	8 57	0,355	0,178	—	—	1	0,10	—	—	2	59	—	2	25	
27	256	65	13 08	0,369	0,184	—	—	1	0,10	—	—	15	21	—	2	26	
34	237	62	13 35	0,391	0,196	—	—	0,95	0,12	—	—	282	5	—	4	433	
20	152	30	9 21	0,389	0,195	—	—	0,95	0,12	—	—	184	22	—	7	593	
45	125		9 38	0,400	0,200	—	—	0,95	0,12	—	—	282	57	—	8	917	
10	272	14	14 04	0,422	0,211	—	—	0,95	0,15	—	—	184	22	—			

4	150	26	9 58	0,445	0,223	—	—	0,85	—	—	0	22	—	1	18
43	105		10 27	0,466	0,233	—	—	0,80	—	—	130	0	—	7	401
23	255	54	14 33	0,448	0,224	—	—	0,85	0,20	—	199	14	—	1	319
7	271		14 33	0,448	0,224	—	—	0,85	0,20	—	32	11	—	2	54
32	217	54	14 47	0,455	0,227	—	—	0,82	0,20	—	98	17	—	3	155
2	270	53	14 39	0,455	0,227	—	—	0,82	0,20	—	102	19	—	4	164
30	143		10 11	0,455	0,227	—	—	0,82	0,20	—	302	45	—	9	987
40	134	26	10 11	0,455	0,227	—	—	—	—	—	64	104	—	6	282
14	263	49	15 18	0,494	0,247	—	—	0,75	0,35	—	32	43	—	2	80
16	254		15 40	0,528	0,264	—	—	0,65	0,40	—	137	40	—	1	233
22	245	45	15 59	0,538	0,269	—	—	—	—	—	194	2	—	2	281
19	142		11 22	0,564	0,282	0,188	—	0,60	0,60	0,10	152	7	12	5	458
39	124	21	11 29	0,569	0,284	0,189	—	—	—	—	28	63	0	4	260
24	216	41	17 03	0,600	0,300	0,200	—	0,50	0,70	0,12	404	18	2	1	524
28	133	19	12 03	0,628	0,314	0,209	—	0,45	0,75	0,15	75	46	17	4	374
11	141		12 19	0,659	0,329	0,220	—	0,33	0,85	0,20	19	29	4	2	178
38	114	18	12 41	0,678	0,339	0,226	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	140		12 53	0,709	0,354	0,236	—	0,20	1	0,30	113	96	27	3	745
36	104	17	13 11	0,725	0,362	0,242	—	—	—	—	164	82	2	2	677
17	132		14 07	0,854	0,427	0,285	—	0,05	0,90	0,65	45	26	20	1	274
26	123	14	14 19	0,866	0,433	0,289	—	—	—	—	469	24	15	2	390
9	131		16 10	1,100	0,550	0,367	0,275	—	0,60	1	0,55	—	8	2	157
25	113	11	16 24	1,116	0,558	0,372	0,279	—	—	—	—	—	—	—	—
1	130	10	17 03	1,215	0,607	0,405	0,304	—	0,50	0,95	0,70	147	0	3	759
15	122	9	17 23	1,309	0,654	0,436	0,327	—	0,33	0,85	0,80	14	14	2	227

und 2 hinsichtlich der beobachteten Intensität gezählt wurden, sehr schwach und teilweise auf der Originalaufnahme kaum erkennbar sind, so daß die Schätzung ihrer Intensität quantitativ viel schlechter ausfallen muß als bei kräftigeren Punkten. Schließlich sind auch Fehler an der Platte oder im Kristall nicht ganz ausgeschlossen. Um den Vergleich der berechneten mit den beobachteten Intensitäten anschaulicher zu gestalten, wurde in Fig. 8 eine graphische Darstellung benutzt, und zwar oben von den beobachteten und unten von den berechneten Intensitäten für die 45 am besten übereinstimmenden Punkte.

§ 9. Die Genauigkeit des Ergebnisses. Eng mit all diesen letzten Betrachtungen hängt auch die Frage zusammen, wie groß überhaupt der Grad der Genauigkeit des ganzen Ergebnisses ist. Zahlenmäßig, wie bei anderen physikalischen Untersuchungen, kann man ihr hier jedenfalls nicht beikommen. Ein gutes qualitatives Maß dafür bieten jedoch schon die beiden Tabellen 6 und besonders 7, die sehr deutlich zeigen, wie stark die Intensität eines Punktes bereits bei den kleinsten Änderungen der Parameter pqr , oft schon von wenigen Einheiten der letzten Stelle, schwankt. Diese Schwankung ist natürlich bei den einzelnen Punkten verschieden stark ausgeprägt, doch läßt sich, je größer die Zahl der überhaupt vorhandenen Punkte ist, um so sicherer immer ein Punkt finden, der an der betreffenden Stelle der Parameterwerte besonders empfindlich ist, oder noch besser ein Paar solcher Punkte, bei denen das Intensitätsverhältnis sehr veränderlich ist. Ein Beispiel dafür sind die beiden Punkte (217) und (270). Erst wurde nämlich $q = 0,474$ gesetzt, wobei jedoch die Intensität dieser beiden Punkte sich zu 106 und 95 in der ersten Ordnung berechnete, während das Verhältnis etwa 3:4 sein soll. Durch Änderung der letzten Stelle um eine Einheit ($q = 0,473$) wurden die Intensitäten 98 und 102, was besser stimmt. Noch größere Änderungen würden jedoch schon wieder eine entsprechende Änderung von a (gemäß Gleichung 2d) und damit bei anderen Punkten stärkere Abweichungen nach der falschen Seite hin bedingen. Man kann sich vorstellen, daß es nicht sehr leicht ist, auf diese Weise eine so große Zahl von Punkten gewissermaßen unter einen Hut zu bringen. Es ist daher die mit den oben angeführten Parameterwerten erzielte Übereinstimmung mit der Beobachtung wohl als befriedigend anzusehen. Dabei dürfte die dritte Dezimalstelle bis auf eine oder zwei Einheiten sicher sein. Eine gewisse Bestätigung dafür kann vielleicht auch die erfreuliche Tatsache bieten, daß die von Dickinson immerhin mit einer gewissen Vorsicht angegebenen Werte schon recht

nahe bei denen der vorliegenden Arbeit liegen. Und zwar beruht das Wertvolle dieser Bestätigung nicht nur in der rein zahlenmäßigen Übereinstimmung, sondern auch darin, daß gewisse, von vornherein plausible Annahmen über die räumliche Anordnung und gegenseitigen Abstände der Atome geradeswegs zu diesen Werten hinführen. Zu diesem Zwecke mögen zum Schlusse noch einmal kurz die endgültig gefundenen Werte der Parameter an den zuerst aufgestellten Forderungen und Bedingungen geprüft werden.

§ 10. Nachprüfung und Rechtfertigung der speziellen Voraussetzungen des § 7. Diese waren:

1. Die Elektronenverteilung mit dem daraus gefolgerten kleinen Atombereich für das Chlor.

2. Das O-Atom soll berührend zwischen seinem Cl-Atom und seinen beiden nächsten Na-Atomen (z. B. O_1^a zwischen $C_1 N_2 N_3^-$) liegen, woraus für die Entfernung des O- von den Na-Atomen $\varrho_2 = 0,37$ folgt unter Berücksichtigung des Prinzips der dichten Kugelpackung. (Im wesentlichen Gleichung 2c.)

3. Das O-Atom soll in der Ebene der drei von ihm berührten Atome liegen (5).

4. Das Cl-Atom soll von den beiden Na-Atomen, mit denen es das O-Atom einschließt, gleich weit entfernt sein (1c bzw. 1d).

5. Die Ebene der drei zu einem Chloratom gehörenden äquivalenten O-Atome soll die Diagonale außerhalb von Na und Cl schneiden. [$b' > b$ bzw. (6b)].

6. Die unter 2., 3. und 4. angeführten Bedingungen hatten seinerzeit (§ 7) zu den Gleichungen (8) geführt.

Die Tabelle 4 gibt zu erkennen: zu 1., daß der Atombereich des Chlors tatsächlich nur wenig größer als der des Sauerstoffs herauskommt: $\varrho_3 = 0,21 = 0,10 + 0,11$, wie schon bei der Besprechung der Elektronenverteilung (§ 5) vermutet wurde.

Zu 2., daß $\varrho_2 = 0,375$ mit 0,37 gut übereinstimmt.

Zu 5., daß $b' > b$.

Zu 6. Setzt man den Wert für a (0,071) und ϱ_3 (0,210) in die Gleichungen (8) ein, so ergibt sich für die Parameter pqr :

$$p = 0,302, q = 0,465, r = 0,592,$$

also eine nahe Übereinstimmung. Die Abweichung von q kommt daher, daß eben das O-Atom nicht ganz genau in der Ebene liegt, wie angenommen wurde. Der Abstand von dieser Ebene ist jedoch sehr gering, er beträgt nur 0,008, und zwar nach oben hin, d. h. nach der Seite der Ebene, auf der der Koordinatenanfangspunkt nicht liegt.

Im übrigen sollten ja die Voraussetzungen von vornherein nicht unmittelbar auf die genauen Zahlenwerte führen, sondern nur die ursprünglich vorhandene unbegrenzte Auswahl an Parametersystemen in möglichst enge Grenzen einschließen, und diesen Zweck haben sie gewiß besser erreicht als man erwarten konnte.

Anmerkung: Als diese Arbeit bereits abgeschlossen war, erschien in der ZS. f. Phys. 12, 289, 1922 auch eine Arbeit von Vegard über dasselbe Thema, die hier leider nicht mehr mit berücksichtigt werden konnte. Vegard kommt zu derselben Raumgruppe (T^4) wie die früheren Arbeiten, doch weichen seine Parameterwerte sonderbarerweise stark von allen früheren ab. Vielleicht ist dies wieder ein Beweis dafür, daß das Braggsche und Debye-Scherrer-Verfahren (die auch er anwendete) doch keine allzu genaue zahlenmäßige Bestimmung von Parametern gewährleisten.

Zum Schlusse möchte ich noch Herrn Professor v. Laue sowohl für seine Anregung zu der Arbeit als auch für seine rege Anteilnahme und freundliche Unterstützung während der Ausführung meinen besonderen Dank aussprechen.

Die atmosphärische Temperaturabnahme nach oben und ähnliche Erscheinungen als Wirkung der Schwerkraft, der Sama-Zustand der Materie.

Erwiderung auf den Artikel von Richard von Dallwitz-Wegner¹⁾.

Von **L. Weickmann** in München.

(Eingegangen am 11. Juli 1923.)

Die Temperaturschichtung „als Frage der Schwerkraft“ ist nicht zum ersten Male von Herrn von Dallwitz-Wegner „entdeckt“ worden, sie ist vielmehr ein Irrtum, der in der Meteorologie schon längst widerlegt wurde, leider noch immer nicht mit durchgreifendem Erfolge. Näheres darüber ist einem Aufsatz „Theoretisch-Meteorologische Mitteilungen“ von V. Bjerknes, Meteorol. ZS. 1917, Heft 4/5, S. 173, Absatz 7 „Zur Streitfrage über die Ursache der Abkühlung aufsteigender Luftmassen“ zu entnehmen.

Um Platz zu sparen, beschränken wir uns darauf, festzustellen, daß der Irrtum in den Ableitungen des Herrn von Dallwitz auf S. 281, 11. Zeile von unten beginnt, wo es heißt: „dagegen aber natürlich die potentielle Energie $e_p = h \text{ kgm je kg}$ gewonnen, denn die Luft befindet sich ja nun in der Höhe $h \text{ m}$ über der Erdoberfläche“. Dies wäre nur der Fall, wenn die Luft sich etwa in einem Zylinder unter einem Kolben im luftleeren Raum befinden würde. In Wirklichkeit schwebt die Luftmasse in der umgebenden Luft und die Ausdehnung erfolgt gegen deren Druck. Numerisch ergibt sich daraus eine Verwechslung von c_p und c_v . Damit fallen auch alle „Zweifelhaftigkeiten“ bezüglich des zweiten Hauptsatzes als Naturgesetz fort und die sonstigen schwerwiegenden Folgerungen des Herrn Verfassers.

München, Landeswetterwarte.

¹⁾ ZS. f. Phys. 15, 280 ff., 1923.

Über den „Sama-Zustand“ der Atmosphäre.

Von Wilhelm Anderson in Dorpat.

(Eingegangen am 12. Juli 1923.)

Nach der gewöhnlichen Ansicht kann in einer Atmosphäre nur dann ein adiabatischer Temperaturgradient entstehen, wenn diese Atmosphäre durch Konvektionsströme genügend stark durchmischt wird. Nun hat Herr R. von Dallwitz-Wegner in dieser Zeitschrift 15, 280—286, 1923 eine Theorie aufgestellt, nach welcher der Temperaturgradient eine unmittelbare Folge der Gravitation sei (also eine ununterbrochene Durchmischung der Atmosphäre durch Konvektionsströme gar nicht nötig sei).

Eine solche Ansicht ist nicht neu, sie wurde von Aug. Schmidt, von A. Ritter und eine Zeitlang auch von Loschmidt vertreten. Ihre Unhaltbarkeit ist in sehr überzeugender Weise durch R. Emden erwiesen worden¹⁾. Darum meine ich, daß der „Sama-Zustand“ vielleicht nur bei äußerster Gasverdünnung möglich ist, wo die gegenseitigen Zusammenstöße der Moleküle keine Rolle mehr spielen.

Weiter sagt Herr von Dallwitz-Wegner: „Befördert man ein Gas in einem allseitig geschlossenen Gefäß nach oben, ... so kühlt sich auch dies Gas aus denselben Gründen ab ... Auch das Gefäß selbst muß sich abkühlen.“ Eine solche Ansicht halte ich für unrichtig. Wenn in einem sehr verdünnten Gase ein Molekül steigt, so muß seine Geschwindigkeit abnehmen, weil seine kinetische Energie sich in potentielle Energie der Lage verwandelt. Wenn wir aber ein Gas im allseitig geschlossenen Gefäß nach oben befördern, so geschieht dies nur durch Arbeitsleistung unsererseits und nicht auf Kosten der kinetischen Energie der Gasmoleküle; also ist für eine Abkühlung gar kein Grund vorhanden. Auch Emden ist der Meinung, daß durch bloße „Hebearbeit“ nie eine Abkühlung zustande kommen kann²⁾.

¹⁾ R. Emden, Gaskugeln, S. 461 f. Leipzig und Berlin 1907.

²⁾ l. c., S. 459 f.

Methode zur Messung der Größe von Schwebeteilchen.

Von Hermann Rohmann in Münster in W.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juli 1923.)

1. Es gibt bislang keine Methode, die eine schnelle und bequeme Messung der Größe von Teilchen ermöglichte, die als Rauch oder Nebel in Gasen schweben. Eine möglichst automatisch arbeitende Meßmethode würde aber für das Studium der Eigenschaften dieser Kolloide nützlich sein können. Sie hat auch ein gewisses technisches Interesse, und zwar für die seit einigen Jahren in Aufnahme gekommene Art der Rauchniederschlagung durch elektrische Abscheidung der schwebenden Partikel: die sogenannte elektrische Gasreinigung. Bei dieser noch in der Entwicklung begriffenen Technik hat man einen nicht sehr scharf definierten, aber praktisch sehr wichtigen Unterschied zwischen „leicht“ und „schwer“ niederschlagbarem Rauch konstatiert. Es unterliegt kaum einem Zweifel, daß dieser Unterschied in der Hauptsache verursacht wird durch die verschiedene Größe und Zahl der Schwebeteilchen, mit anderen Worten durch den verschiedenen Dispersitätsgrad der Schwebesubstanz. Die numerischen Verhältnisse sind aber nach den bisher bekannten Methoden nicht leicht zu ermitteln oder abzuschätzen.

Das Ausmessen schwebender oder auf irgend eine Weise niedergeschlagener Teilchen im Mikroskop ist umständlich und zeitraubend; namentlich dann, wenn es sich, wie meist in den praktisch vorkommenden Fällen, um nicht gleich große Teilchen handelt. Die Messung ist beschränkt auf die im Mikroskop noch auflösbaren Größen und liefert eventuell eine durch das Niederschlagsverfahren veränderte Teilchengröße, z. B. bei vereinigten Flüssigkeitströpfchen. — Bestimmungen der Radien kugelförmiger oder als kugelförmig anzusehender Teilchen aus ihrer Fallgeschwindigkeit erfordern noch mehr Zeit und Mühe. Sie setzen die Kenntnis des spezifischen Gewichts der Teilchen voraus. Aus den von Ehrenhaft als Unterschreitungen des Elementarquantums gedeuteten Beobachtungen an kleinen Teilchen ist bekanntlich der Schluß gezogen worden, daß für die Fallgeschwindigkeit von Platinteilchen wesentlich geringere Dichten in Rechnung zu setzen sind, als sie für das kompakte Metall gelten. Für beliebige Materialien wird die Unsicherheit ebenfalls vorhanden und groß sein. — Aus der Beobachtung von Beugungserscheinungen oder aus der Messung der Lichtzerstreuung würde sich unter Umständen die Teilchengröße ebenfalls ableiten lassen. Beide Methoden

erfordern aber homogene Schwebeteilchen, wenn sie sicher und einigermaßen bequem sein sollen.

Ich habe versucht, die angegebene Aufgabe durch ein Verfahren zu lösen, das ähnlich ist den bei der elektrischen Gasreinigung verwendeten. Die Methode liefert gleichzeitig ein Mittel zum getrennten Auffangen verschiedener Teilchengrößen aus inhomogenem Rauch.

2. Prinzip der Methode. Das Gas, das die zu bestimmenden Schwebeteilchen enthält, wird als dünner Rauchstrom durchgeleitet durch einen Gasionenstrom, der sich in einem senkrecht zum Rauchstrom stehenden elektrischen Feld bewegt. Jedes Schwebeteilchen erhält beim Durchgang durch den Ionenstrom eine elektrische Ladung, deren Größe für kugelähnliche Teilchen dem Querschnitt proportional ist. Die aufgeladenen Teilchen wandern mit entsprechenden Geschwindigkeiten in Richtung des elektrischen Feldes. Sie werden nun während dieser Bewegung der gleichzeitigen Wirkung eines parallel zum Rauchstrom fließenden Reingasstroms ausgesetzt. Die resultierende Bewegung der Schwebeteilchen wird beobachtet und gemessen durch den Ort, an dem sie sich auf der einen Elektrode des elektrischen Feldes niederschlagen.

Aus experimentellen Gründen ist es vorteilhaft, den Ionenstrom in Richtung der Gasströmung schmal zu machen.

3. Anordnungen. Eine einfache Anordnung zur Ausführung der Methode ist die in Fig. 1 wiedergegebene.

Ein Ionenstrom der verlangten Art wird hergestellt, indem man eine Spitze *S* sprühen läßt gegen eine ebene Metallplatte *P*, die mit einer Öffnung oder mit einem auf der Zeichenebene senkrechten Spalt *O* versehen ist. Zwischen *P* und der zu ihr parallelen Abscheideelektrode *P'* wird eine Potentialdifferenz hergestellt, derart, daß Ionen aus dem Raum mit der Spitze in den Raum zwischen den Platten gezogen werden und dort zu *P'* wandern¹⁾.

In dem homogenen elektrischen Felde zwischen den Platten behält der Ionenstrom merklich die Breite des Spaltes.

Statt der beschriebenen Anordnung habe ich als Ionenquelle auch den in vielen Beziehungen zweckmäßigeren glühenden Draht benutzt. Bei Schwankungen der Luftgeschwindigkeit brennen aber solche stark zu erhitzenden Drähte leicht durch. Wahrscheinlich sind Nernststifte besser zu gebrauchen, sie standen mir aber bisher nicht zur Verfügung.

¹⁾ Diese Methode des Herausziehens der Ionen der Sprühentladung aus dem eigentlichen Entladungsraum ist zu anderem Zweck von J. Franck, Ann. d. Phys. (4) 21, 972, 1906, zuerst benutzt worden.

Der Rauchstrom R und der Luftstrom L wurden durch Düsen D als möglichst glatte Strahlen in den Raum zwischen P und P' eingeblasen. Der Luftstrom L wurde durch ein Wasserstrahlgebläse geliefert. Für den Gasstrom R benutzte ich eine Leyboldsche Kapselpumpe, die auf der Saugseite durch Kapillaren und Hähne entsprechend abgedrosselt war. Das von der Pumpe in einzelnen Stößen gelieferte Luftquantum ging durch eine sehr enge Glasspitze, die unter einem aufzustäubenden Pulver in einem größeren Reagenzglas mündete. Aus diesem ging die mit Staub beladene Luft in eine größere Flasche F , in der sie mit geringer Geschwindigkeit aufwärts zu strömen hatte, so daß größere Teilchen sich absetzen konnten; aus dem oberen Teil der Flasche strömte sie in die Düse. Diese Art der Raucherzeugung ist für die vorliegende Untersuchung bequem, da sie ohne Wartung komplizierter Apparate recht konstante Teilchengrößen liefert. Gelegentlich habe ich auch andere Arten der Erzeugung von Schwebeteilchen durch Kondensation von Flüssigkeits- und Metaldämpfen benutzt, auch die Zerstäubung im Lichtbogen, die sehr kleine Teilchen liefert.

Die für die Sprühentladung erforderliche Spannung an der Spitze wurde von einer durch Spitzennebenschuß regulierten Wehrsen - Elektrisiermaschine geliefert. Die felderzeugende Spannung zwischen P und P' wurde durch die Sprühentladung selbst erhalten, indem P' direkt geerdet war, während P durch einen regulierbaren großen Xylol-Amylalkoholwiderstand an die Erde angeschlossen war.

Da die Versuche mit dieser ersten Anordnung es als möglich erscheinen ließen, nicht nur, wie zuerst erwartet, ganz rohe Größenschätzungen und Größenvergleichen zu erhalten, sondern die Teilchengröße auch absolut mit einiger Genauigkeit zu messen, so habe ich versucht, durch die in Fig. 2 im Grundriß dargestellte Anordnung die für die Meßgenauigkeit maßgebende Konstanz und Definition der Luftströmung zu verbessern.

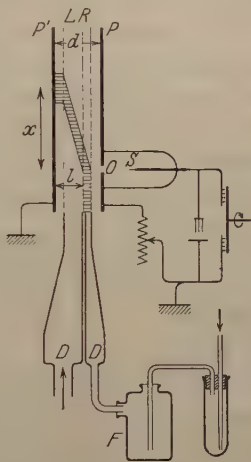


Fig. 1.

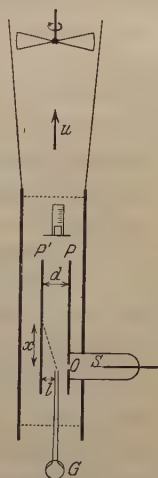


Fig. 2.

In einer viereckigen Holzhöhre von 40 cm Länge und 8×8 cm Querschnitt mit abnehmbarer Glasdeckplatte wurde eine Luftströmung erzeugt durch einen saugend wirkenden Ventilator in einem konischen Blechansatz. Die offenen kleinen Seiten der Höhre waren durch engmaschige Drahtnetze verschlossen, um äußere Störungen vom Rohrinnern abzuhalten.

In der Höhre waren die Spaltplatte P und die Abscheideplatte P' in einstellbarer gegenseitiger Entfernung angebracht. Die Platten waren beide etwa 18 cm lang und 6 cm hoch. Der Spalt wurde gebildet durch dünne Blechstücke, die auf eine größere Öffnung der Platte P geklebt wurden. Er wurde meist 0,5 mm breit gemacht und befand sich etwa 6 cm vom vorderen Plattenende entfernt.

Die Einführung des wie oben hergestellten Staubgases in die Luftströmung wurde vermittelt durch eine Glasspitze G von 1,5 bis 1 mm Durchmesser, die an einem oben offenen Glasrohr ausgezogen und rechtwinklig umgebogen war. In das offenbleibende Glasrohr wurde das zu untersuchende Staubgas im Überschuß eingeleitet und durch die Wirkung des Meßluftstromes selbst aus der Spitze in dünnem Strom abgeseigt.

Die elektrische Anordnung blieb die gleiche wie früher.

4. Quantitative Überlegungen. Es sei vorerst angenommen, daß die Geschwindigkeit der Luftströmung — gleich der des angesaugten Rauchfadens — an allen Stellen zwischen den Platten einen konstanten Wert u hat.

Die Breite des Spalts in der Platte P sei s (parallel zu u), seine Länge sei b . Durch diesen Querschnitt $s \cdot b$ sollen pro sec n Ionen mit der Elementarladung e gleichmäßig über die Fläche verteilt fliegen. Die Ionengeschwindigkeit soll groß sein gegen u . Die Staubeilchen seien Kugeln mit dem Radius a . Es sei zunächst angenommen, daß sie aus isolierendem Material von der Dielektrizitätskonstante 1 bestehen.

Dann wird die Ladung \mathcal{E} , die ein Teilchen beim Durchfliegen der Strecke s erhält, zu setzen sein gleich der Elektrizitätsmenge, die in der Zeit s/u durch die Fläche πa^2 geht:

$$\mathcal{E} = \frac{\pi a^2}{s \cdot b} \cdot n \cdot e \frac{s}{u}.$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß die erreichte Aufladung aus einer größeren Anzahl von Elementarquanten besteht, daß sie aber doch eine gewisse von a und der elektrischen Feldstärke abhängige Größe nicht übersteigt.

Es sei bezeichnet mit $I = n \cdot e/b$ die Stromstärke des Ionenstromes pro Spaltlänge 1 cm. Dann ist:

$$\mathcal{E} = \frac{\pi a^2 I}{u} \quad (1)$$

nur abhängig von I , nicht von s .

Die Teilchen mit der Ladung \mathcal{E} werden sich in Richtung des elektrischen Feldes bewegen mit einer Geschwindigkeit v'

$$v' = \frac{\mathcal{E} E_0}{6 \pi \eta \cdot a}, \quad (2)$$

wo $E_0 = V/d$ ist; V ist die Potentialdifferenz, d der Abstand der Platten P und P' . η ist der Reibungskoeffizient der Luft. Die Beweglichkeit der Staubeilchen ist nach der Stokesschen Formel berechnet. Das ist erlaubt für Teilchenradien, die groß gegen die mittlere Weglänge im Gase sind und für solche Werte von $v' \cdot a$, die klein bleiben gegen den Quotienten aus η und der Dichte der Luft. Man überzeugt sich leicht, daß die Bedingungen für Teilchen von $a = 10^{-4}$ cm bei allen praktisch möglichen Ladungen und Feldstärken erfüllt sind.

Die Zusammensetzung der elektrischen Geschwindigkeit v' mit der Strömungsgeschwindigkeit u ergibt als Abscheidestelle der Teilchen auf der Platte P' einen Punkt, der von der Auftreffstelle des Ionenstromes entfernt ist um die Strecke x :

$$x = \frac{u}{v'} \cdot l, \quad (3)$$

wo l der Abstand der Spitze G oder des unbeeinflussten Staubstromes von der Abscheideplatte ist.

Wir haben daher:

$$x = \frac{6 \cdot \eta \cdot u^2 \cdot l}{a \cdot I \cdot E_0}. \quad (4)$$

Es ergibt sich also das in der Gasreinigungstechnik qualitativ schon öfter beobachtete, ohne Eingehen auf den Mechanismus etwas überraschende Resultat, daß die großen Staubeilchen sich „leichter“ niederschlagen lassen, als die kleinen.

Oben wurde angenommen, daß die Ladung eines Staubeilchens einfach bestimmt sei durch die Zahl der Ionen, die in der ungestörten Ionenströmung in der zur Verfügung stehenden Zeit durch eine dem Querschnitt des Teilchens gleiche Fläche hindurchgehen.

Das ist nur dann richtig, wenn die Anwesenheit des Teilchens nicht merklich den Verlauf der elektrischen Kraftlinien oder der mit ihnen zusammenfallenden Stromlinien der Ionenströmung stört.

Wenn das Teilchen leitend ist oder eine Dielektrizitätskonstante ε größer als 1 hat, laufen aber auf ihm mehr Kraftlinien zusammen, als im ungestörten Feld durch die Fläche πa^2 gehen. Umgekehrt, wenn das Teilchen schon eine gewisse Ladung erhalten hat, muß sich die Zahl der in Frage kommenden Kraftlinien vermindern. Wenn sie Null wird, hat das Teilchen seine für das betreffende Feld maximale Ladung.

Diese Einflüsse werden in Rechnung gesetzt, wenn als ionenabsorbierender Querschnitt des Teilchens statt πa^2 genommen wird das durch E_0 dividierte Oberflächenintegral der Normalkomponente der wirklichen Feldstärke, erstreckt über denjenigen Bereich der Kugeloberfläche, auf dem die Kraftlinien in dem geforderten Sinne eintreten.

Das „Zusatzfeld“, das ein Teilchen von der Dielektrizitätskonstante ε in einem homogenen Feld E_0 hervorruft, hat an der Kugeloberfläche folgende Normalkomponente:

$$2 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} E_0 \cos \varphi,$$

φ ist der Winkel zwischen dem Kugelradius nach der betrachteten Stelle der Oberfläche und dem der Richtung von E_0 entgegengesetzten.

Die Normalkomponente von E_0 an der Kugeloberfläche ist: $E_0 \cdot \cos \varphi$. Hat das Teilchen eine gleichmäßig über die Oberfläche verteilte Ladung \mathfrak{E} , so ist deren Feld normal zur Oberfläche und hat an ihr den Wert: $-\mathfrak{E}/a^2$. (Wir verwenden das elektrostatische Maßsystem.)

Zur Abkürzung sei gesetzt:

$$1 + 2 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = k.$$

Für leitende Teilchen ist $k = 3$ zu setzen. Die gesamte Normalkomponente an der Stelle φ wird damit:

$$k \cdot E_0 \cdot \cos \varphi - \frac{\mathfrak{E}}{a^2}.$$

Sie wird Null für einen Winkel φ_0 , der gegeben ist durch:

$$\cos \varphi_0 = \frac{\mathfrak{E}}{k \cdot a^2 E_0}. \quad (5)$$

Der in die Kugeloberfläche eintretende Kraftfluß ist also:

$$E_0 k \cdot \pi a^2 (1 - \cos \varphi_0)^2.$$

Für den ionenabsorbierenden Querschnitt des Staubeilchens ist daher zu setzen:

$$\pi a^2 \cdot k \cdot \left(1 - \frac{\mathfrak{E}}{k a^2 E_0}\right)^2.$$

Damit wird die auf dem Wege $d\sigma$ zwischen 0 und s auf ein Teilchen kommende Elektrizitätsmenge zu setzen sein:

$$d\mathfrak{E} = \pi a^2 \cdot k \cdot \left(1 - \frac{\mathfrak{E}}{k a^2 E_0}\right)^2 \frac{I}{u} \frac{d\sigma}{s}.$$

Auf dem Wege s erhält also das Teilchen die Ladung:

$$\mathfrak{E} = \frac{k \cdot \pi a^2 \cdot I \cdot E_0}{(\pi I + u E_0)}. \quad (1a)$$

Für die exakte Gültigkeit dieser Beziehung ist es des endlichen Elementarquantums wegen wieder erforderlich, daß die erreichte Ladung aus einer größeren Zahl von Elementarquanten besteht.

Benutzt man den Wert (1a) für die Teilchenladung, so geben (2) und (3)

$$x = \frac{u \cdot 6 \cdot \eta \cdot (\pi I + u E_0) \cdot l}{k \cdot a \cdot I E_0^2}. \quad (6)$$

Man sieht daraus, daß der den Voraussetzungen der Formel (4) entsprechende Ladungszustand der Teilchen eintritt, wenn πI klein gegen $u \cdot E_0$ ist. An Stelle von a ist allgemeiner $k \cdot a$ zu setzen.

Wenn πI groß gegen $u \cdot E_0$ wird, tritt der andere Grenzfall ein, daß das Teilchen eine von u und I unabhängige maximale Ladung erhält:

$$\mathfrak{E}_{\max} = k \cdot a^2 E_0. \quad (7)$$

Die Beziehung zwischen x und a wird dann:

$$x = \frac{u \cdot 6 \pi \eta \cdot l}{k \cdot a E_0^2}. \quad (8)$$

Bei den obigen Überlegungen ist die Gasgeschwindigkeit als überall konstant $= u$ angenommen. Für die zweite Anordnung wird den wirklichen Verhältnissen besser entsprechen der Ansatz, daß u mit dem Abstand l von der Abscheideplatte veränderlich und durch

$$u = v \cdot \left(1 - \frac{l}{d}\right) \frac{4l}{d} \quad (9)$$

gegeben ist, wo d wieder den Plattenabstand und v die maximale Geschwindigkeit in der Mitte zwischen den Platten bedeutet.

Dieser Wert von u ist in den Ausdrücken (1) oder (1a) einzusetzen. Außerdem muß x statt aus (3) bestimmt werden durch Integration von $dx = u/v' \cdot dl$, was ergibt:

$$x = \frac{v \cdot l}{v'} \cdot \frac{2l}{d} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{l}{d}\right). \quad (3a)$$

5. Experimentelle Einzelheiten. Eine Hauptschwierigkeit, die künftig mit besseren Hilfsmitteln leicht vermeidbar sein wird, lag bei meinen Versuchen in der mangelnden Konstanz des Luftstromes

Ich benutzte einen kleinen Ventilatormotor für 4 Volt, wie er zu den Universalstativen geliefert wird. Seine Tourenzahl mußte fast dauernd nachreguliert werden und seiner geringen Wirkung wegen konnten die zum Absperren des Meßkastens benutzten Drahtsiebe nicht so dicht und zahlreich genommen werden, wie es für die Fernhaltung von Störungen wünschenswert gewesen wäre. Infolgedessen war nur ein beschränktes Geschwindigkeitsintervall bei $v = 40$ cm/sec einigermaßen brauchbar. Aber auch für dieses Intervall schwankten die durch Einführung von Tabakrauch durch G sichtbar gemachten Stromlinien merklich unregelmäßig hin und her. Übrigens ist es, um auch nur dieses Resultat zu erhalten, notwendig, den Abschluß des Holzkastens durch die aufgepreßte Glasplatte und die Drahtsiebe an den Enden ziemlich dicht herzustellen. Eine offene Spalte verursacht eine starke Wirbelung und es sind dann keine glatten Rauchfäden erzielbar.

Die Messung der Luftgeschwindigkeit u bzw. v versuchte ich zunächst zu bewerkstelligen durch Messung der Widerstandsänderungen dünner, elektrisch erhitzter Drähte. Die Methode hat alle wünschenswerten Empfindlichkeit, bei schwankenden Geschwindigkeiten ist sie aber überflüssig. Einer Bemerkung von Herrn Geheimrat G. Schmidt folgend, verwandte ich daher ein kleines Anemometer, das aus einem dünnen Aluminiumblättchen von 7×10 mm Fläche hergestellt war. An eine schmale Seite war ein dünnes Drähtchen geklebt, das auf zwei Stützen aufgelegt wurde, und das so das Blättchen über einer Skale schwingen ließ. Der Ausschlag wurde durch Anvisieren der Skale über die Ebene des Blättchens abgelesen. Das Anemometer eichte ich, indem ich es möglichst gleichmäßig der Kante eines längeren Experimentiertisches entlang bewegte mit durch die Stoppuhr bestimmten Geschwindigkeiten. Der Fehler dieser Bestimmung übersteigt in dem angegebenen Geschwindigkeitsintervall nicht 5 Proz. Bei den Staubbmessungen stand das Instrumentchen in etwa 7 cm Entfernung hinter den Feldplatten in deren Mittellinie. Seine Angabe konnte dann für die oben eingeführte Geschwindigkeit v gesetzt werden.

Eine zweite Schwierigkeit für die Ausführung der Methode bildet der elektrische Wind, der den Ionenstrom begleitet. Es entsteht eine ziemlich scharf begrenzte Strömung, etwa von der Breite des Spalts im Sinn der Ionenbewegung, die zu beiden Seiten begleitet ist von einer Rückströmung auf gekrümmten Bahnen. Wenn die Spitze von G so weit vom Ionenstrom abliegt, daß an ihr die Rückströmung unmerklich ist, wird man erwarten können, daß der Gesamteinfluß des elektrischen Windes sich für nicht stark abgelenkte Teilchen aufhebt. Praktisch bleibt aber nichts anderes übrig, als die relative Stärke des

elektrischen Windes durch Wahl von zu v passenden Werten von I und E_0 klein zu machen, das bedeutet eine starke Einschränkung der verwendbaren Kombinationen. Ob die Verhältnisse richtig eingestellt sind, läßt sich kontrollieren, wenn man durch G einen Rauch mit sehr feinen Schwebeteilchen einführt, die auf dem in Betracht kommenden Wegstück nur eine vernachlässigbare elektrische Ablenkung erfahren. Tabaksrauch eignete sich dazu nicht, seine Teilchen sind größer als die unten angeführten gemessenen Teilchen. Die von der Kapselpumpe gelieferte Druckluft dagegen enthält eine große Anzahl sehr kleiner Teilchen, deren Größe, nach der Fallgeschwindigkeit geschätzt, 1 bis $3 \cdot 10^{-5}$ cm beträgt. Sie lassen den Luftstrom bei intensiver Beleuchtung durch Bogenlicht gut sichtbar werden. Man beobachtet bei sonst geeignet gewählten Verhältnissen, daß der so sichtbar gemachte Luftstrom einen ziemlich ungestörten Weg durch das Ionengebiet nimmt, während hinter der Aufladungsstelle größere beigemischte Staubteilchen aus ihm herausgeführt werden.

Der Staubgasstrom darf für die Messung die Staubteilchen nur in geringer Konzentration enthalten. Bei dichtem Rauch, z. B. Tabaksrauch von gewöhnlicher Konzentration, wird die Anwendbarkeit der Stokesschen Formel fraglich, weil der abgelenkte Rauchstrom selber von einer Art elektrischen Windes begleitet ist. Bei der beschriebenen Erzeugungsart der Schwebeteilchen durch Aufblasen von Pulvern liegt die Gefahr kaum vor, wenn mit kleinen durchgeblasenen Luftmengen gearbeitet wird; sie betragen bei den Messungen etwa 1,7 cm/sec.

Die Fähigkeit „zu stäuben“ ist bei verschiedenen Pulverproben, auch bei nominell gleichen Substanzen, auffällig verschieden; sie ist offenbar durchaus nicht nur durch Teilchengröße und spezifisches Gewicht, sondern durch adhärierende Schichten bestimmt. (Es ist merkwürdig, daß die Substanzen, die als Farbpulver Verwendung finden, besonders gut stäuben, ZnS , $PbCO_3$, Fe_2O_3 zum Beispiel. Man könnte vermuten, daß ein Zusammenhang zwischen dieser Stäub-eigenschaft und der sogenannten Deckkraft besteht.)

Die unten als gemessen aufgeführten Substanzen sind ausgesucht, weil sie gut stäuben und weil sie ziemlich kugelähnliche Teilchen haben. Man erhält merkwürdigerweise nach dem Durchgang des Staubgases durch die Flasche F , wo die Steiggeschwindigkeit etwa 0,3 mm/sec ist und wo alle Teilchen mit größeren Fallgeschwindigkeiten sich absetzen werden, bei fast allen von mir untersuchten Pulvern ziemlich gleiche Teilchengrößen, obgleich anzunehmen ist, daß die (meist nicht zu ermittelnde) Herstellungsart der Substanzen verschieden ist. Jede Pulversorte ergibt einen gewissen Mittelwert des Teilchen-

radius, der nicht sehr stark unterschritten wird. Bei einer Sorte Fe_2O_3 , die unten gemessen ist, schwankt der Teilchenradius nur um etwa + 20 Proz. Eine solche Pulversorte kann also gewissermaßen als Normal der Teilchengröße benutzt werden und ermöglicht bequeme Relativmessungen. Bei Raucharten, die durch Verdampfen z. B. von Ca im Lichtbogen hergestellt werden, sind dagegen Teilchen ganz verschiedener Größenordnung zusammen vorhanden.

Die Platte P' , auf der die Staubteilchen durch ihre Abscheidung selbsttätig ihre x -Werte fixieren sollen, war für diesen Zweck an den in Betracht kommenden Stellen mit feuchtem, dunklem Glanzpapier beklebt. Auf ihm sind schon Spuren niedergeschlagener Substanz sichtbar; bei den verwandten Geschwindigkeiten wurde in etwa 1 min auch von schlecht stäubenden Substanzen ein gut meßbares Bild erhalten. — Noch besser als Niederschlagsfläche ist gut poliertes versilbertes Kupferblech; in dünnen Schichten haftet der Niederschlag ziemlich fest, wohl infolge des Kohärereffekts, der bei der Entladung der Teilchen auftreten muß. Ein Teil der Aufnahmen wurde auf Glasplatten ausgeführt, die mit einer leitenden, durch Glycerin etwas klebrig gemachten Gelatineschicht überzogen waren. (Man muß durch entsprechend aufgegossene Gelatinemasse für gut leitende Verbindung mit der Metallunterlage sorgen.) Die so erhaltenen Niederschlagsbilder halten sich, mit einem Deckglas versehen, gut und lassen sich unter dem Mikroskop auch mit starken Objektiven untersuchen.

Die Niederschlagsbilder sind den geometrischen Verhältnissen entsprechend ziemlich stark ausgezogene Flecke, bei den besten Aufnahmen ist die Breite das Zwei- bis Dreifache des Durchmessers der Spitze von G ; die Länge der Flecke ist in den Tabellen unten aufgeführt. Die „Intensität“ des Flecks nimmt nach den Enden ganz allmählich ab, trotzdem und trotz des zunächst verwaschenen Eindrucks bestimmt man die Lage der Fleckmitte ziemlich übereinstimmend auf 1 bis 2 mm, wenn man die Platten in geeigneter Richtung betrachtet.

Für die unten angeführten Substanzen wurden die Niederschlagsbilder unter dem Mikroskop untersucht und die mittlere Teilchengröße für die Stelle stärkster „Intensität“ gemessen. Bei Fe_2O_3 (Polierrot) erscheinen die Teilchen ziemlich gut kugelförmig. Die übrigen Substanzen sind mehr Kristallfragmente, aber doch noch von der Art, daß man von einem mittleren Radius sprechen kann. Für Fe_2O_3 ist die Teilchengröße an einer bestimmten Stelle recht gleichmäßig, schwankt etwa nur um 3 bis 5 Proz. Dagegen nimmt sie an den Stellen von verschiedenem x verschiedene Werte an, ungefähr in Übereinstimmung mit dem Abscheidungsgesetz. Ein Teil der Ver-

waschenheit der Flecke ist also auf Rechnung des inhomogenen Teilchenmaterials zu setzen und es erscheint durchaus möglich, mit der elektrischen Methode ein sehr vollkommenes Aussieben bestimmter Teilchengrößen zu erreichen, wie es für besondere präparative Zwecke, Farben zum Beispiel, nützlich sein könnte. Mit der von mir verwandten Anordnung war es möglich, ein rosa erscheinendes Gemisch von Fe_2O_3 und BeO aufgestäubt als ziemlich auseinanderliegende rein weiße und rote Flecke mit schwacher Übergangszone zu trennen.

Es ist interessant, daß sich auf diese Weise eine Möglichkeit ergibt, die Frage nach der Realität der Unterschreitungen der Elementarladung zu prüfen. Man würde etwa Platiuteilchen von möglichst kleiner Größe auszusondern haben. Dieselben brauchen nicht niedergeschlagen zu werden, sondern können durch einen Spalt der Abscheideplatte durch ein elektrisches Feld abgesogen werden und etwa durch Wegblasen in einen Raum gebracht werden, wo sie in bekannter Weise entladen und wo ihr Radius aus der Fallgeschwindigkeit bestimmt werden könnte. Der nach unserem Verfahren berechnete Radius a der Teilchen würde sowohl bei schwammiger Struktur, wie auch bei einer Wasserhülle der Radius des Komplexes sein, er müßte so stark abweichen von dem aus der Fallgeschwindigkeit unter Annahme des normalen spezifischen Gewichts berechneten.

Über die elektrische Seite unserer Anordnung ist noch anzuführen, daß die Sprühspitze bei den Versuchen immer negativ benutzt wurde, der größeren Beweglichkeit der negativen Ionen und des geringeren elektrischen Windes wegen. Die Spannung an der Spitze und die der Platte P wurde durch Braunsche Elektrometer gemessen. Der Wert I der Ionenstromstärke pro Zentimeter Spaltlänge wurde gemessen durch ein Drehspulgalvanometer, das mit der Erde und mit einem auf der Platte P' (isoliert gegen sie) verschiebbaren dünnen Metallblech von 1 cm Breite verbunden war. Die stromliefernde Stelle erschien scharf begrenzt. Es ergaben sich gleiche Werte für I , wenn das Auffangblech breiter gemacht und dafür der Spalt auf 1 cm Länge abgeblendet wurde. I konnte bei vorgeschriebenem Wert von V reguliert werden sowohl durch Ändern der Spaltbreite, wie auch durch Veränderung der Entfernung der Sprühspitze vom Spalt. Bei den unten angeführten Messungen betrug die Spaltbreite 0,5 mm, der Abstand der Sprühspitze vom Spalt 1 bzw. 2,5 cm.

6. Versuchsergebnisse. Aus den oben behandelten Gründen würde mit meiner Anordnung eine rationelle Prüfung der abgeleiteten Beziehungen durch Bestimmung der Werte von x in Abhängigkeit v , E_0 und I nur für einen verhältnismäßig kleinen Bereich der Variablen

möglich sein. Ich beschränke mich daher darauf, einige absolute Messungen an Teilchen mit anderweitig gut bestimmbarem a anzuführen, möchte aber bemerken, daß z. B. die verschiedene Art der Abhängigkeit des Wertes x von der Luftgeschwindigkeit bei verschiedenen Ladungszuständen, entsprechend (4) und (8), deutlich nachweisbar war.

In der folgenden Tabelle sind unter x die Werte für die Stelle stärkster Intensität des Niederschlagsbildes eingesetzt, die auf etwa 1 bis 2 mm zu bestimmen ist. Unter x' und x'' sind die Werte für den eben erkennbaren Beginn und das Ende des Flecks angegeben. In der ersten Spalte stehen die unter dem Mikroskop für die Stelle x gemessenen Werte von a . Bei der Reihe I war die Einstellung des Apparats charakterisiert durch folgende Größen: $v = 40$ cm/sec, $l = 1,1$ cm $d = 1,7$ cm, $I = 10^{-7}$ Amp. = 300 elst. E., $V = 3900$ Volt = 13 elst. E. Bei der Reihe II durch: $v = 40$ cm/sec, $l = 0,5$ cm, $d = 1,6$ cm, $I = 2 \cdot 10^{-8}$ Amp. = 60 elst. E., $V = 4200$ Volt = 14 elst. E.

	a direkt cm	Meßreihe I				Meßreihe II			
		x cm	x' cm	x'' cm	$a \cdot 10^4$ ber.	x cm	x' cm	x'' cm	$a \cdot 10^4$ ber.
WO ₃	$1,0 \cdot 10^{-4}$	8,0	3,5	12,0	0,97	7,3	5,2	9,5	1,1
Fe ₂ O ₃ . . .	$1,0 \cdot 10^{-4}$	7,0	4,5	9,8	1,06	7,0	5,0	9,0	1,15
ZnS	$1,4 \cdot 10^{-4}$	5,3	3,4	8,0	1,40	5,0	3,8	7,6	1,61
BeO	$2,6 \cdot 10^{-4}$	3,5	2,0	6,0	2,12	2,8	1,5	5,2	2,68

Für die Berechnung ist Formel (6) mit den Korrekturen (9) und (3a) benutzt worden. Für k ist der Wert 3 eingesetzt worden. Damit wird eine überraschend gute numerische Übereinstimmung erzielt, die mehr zufällig sein dürfte, da sie größer ist, als nach der Genauigkeit der Bestimmungsgrößen zu erwarten wäre.

Die beiden Meßreihen entsprechen verschiedenen Ladungszuständen der Teilchen. Bei Reihe I ist $\pi I = 943$, $u E_0 = 278$. Es wird also merklich die Grenzlading erreicht werden müssen. In der Tat berechnet sich die Ladung, die ein Fe₂O₃-Teilchen von $a = 1 \cdot 10^{-4}$ cm während seiner Abscheidung wirklich hatte, aus x , u und E_0 zu 480 e . Die maximale Ladung, berechnet nach (7), würde 513 e sein.

Bei Reihe II ist $\pi I = 188$, $u E_0 = 300$. Für das Teilchen von $a = 1 \cdot 10^{-4}$ cm ergibt sich jetzt eine Ladung von 120 e , während die Grenzlading 550 e sein würde.

Aus den hier erwähnten Zahlenwerten der auf ein Teilchen kommenden Elektronenzahlen sieht man, daß bei Verkleinerung des Teilchenradius schon verhältnismäßig bald der Fall erreicht wird, daß

ein Teilchen auch als Grenzladung nur noch eine geringe Anzahl von Elementarquanten erhält. Durch Erhöhung von E_0 ist der so gegebene Gültigkeitsbereich der Formeln nicht in erheblichem Maße herauszurücken, denn wegen des Auftretens der Stoßionisation können nur etwa Feldstärken vom zehnfachen Betrage der oben benutzten in Anwendung gebracht werden. Teilchen von $a = 10^{-6}$ cm müßten dementsprechend alle mit einer Elementarladung versehen werden, falls die Werte von u und I das erlauben. Die Verhältnisse der Abscheidung werden dann also ganz einfach.

7. Zusammenfassung. Der Radius a kugelförmiger Schwebeteilchen wird bestimmt, indem die Teilchen mittels einer Gasströmung durch ein zu ihr senkrecht stehendes elektrisches Feld durchgeführt und dabei an einer Stelle durch im Felde fliegende Ionen aufgeladen werden. Sie schlagen sich auf einer Abscheideelektrode nieder an Stellen, deren Entfernung vom Nullpunkt proportional $1/a$ ist.

Es werden die für die Methode maßgebenden Beziehungen abgeleitet, die zugleich einen Teil der physikalischen Grundlagen der elektrischen Gasreinigung erläutern.

Die Methode erlaubte, Teilchen verschiedener Größe getrennt voneinander zu sammeln.

Die Gelsenkirchener Bergwerks-A.-G., Abt. Schalke, in deren physikalischem Laboratorium zu Gelsenkirchen ich die vorstehende Untersuchung begonnen habe, hat mir zur Durchführung derselben in freundlicher Weise eine Anzahl von Apparaten überlassen. Herrn Geheimrat G. Schmidt habe ich zu danken für sein Interesse und für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir die Institutsmittel zur Verfügung stellte.

Münster i. W., Physik. Institut, 14. Juli 1923.

Die bei Interferenz von Röntgenstrahlen infolge der Wärmebewegung entstehende Streustrahlung.

Von **Hilding Faxén** in Uppsala.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1923.)

§ 1. Frühere Untersuchungen der Streustrahlung. Wenn annähernd parallele Röntgenstrahlen auf einen Kristall fallen, werden sie in alle Richtungen zerstreut. Die zerstreute Strahlung weist in gewissen Richtungen ausgeprägte Maxima, die Laueflecke, auf, und zwischen diesen beobachtet man eine verhältnismäßig sehr schwache Strahlung, welche ich die Streustrahlung nennen werde. Diese einer theoretischen Untersuchung zu unterziehen, ist der Zweck der folgenden Seiten.

Um die folgende Darstellung etwas abzukürzen, werde ich die Kenntnis der berühmten Abhandlung von P. Debye, Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung¹⁾, voraussetzen und werde an seine Rechnungen direkt oder indirekt anknüpfen. In der erwähnten Arbeit berechnete Debye die Einwirkung der Wärmebewegung der Kristallatome auf die Intensität der Laueflecke. Ferner fand er für die Streustrahlung den Ausdruck²⁾

$$\frac{A^2}{r^2} N (1 - e^{-M}). \quad (1)$$

Hier ist

- A die Streufähigkeit eines einzelnen Atoms;
- r der Abstand von dem Kristall zum Beobachtungspunkt;
- N die Anzahl der Atome im Kristall;
- M eine von Debye näher berechnete Funktion.

In seinen früheren Arbeiten³⁾ hatte Debye der Einfachheit wegen angenommen, daß man sich mit der folgenden Vorstellung von der Wärmebewegung im Kristall begnügen könnte: die Atome bewegen sich wie Massenpunkte, welche an feste Ruhelagen, die raumgitterartig verteilt sind, quasielastisch gebunden sind. In seiner Kritik dieser Arbeit wies Schrödinger⁴⁾ nach, daß die Beweiskraft der Debyeschen Rechnungen durch die vereinfachten Annahmen wesentlich

¹⁾ P. Debye, Ann. d. Phys. **43**, 49, 1914.

²⁾ P. Debye, a. a. O., S. 69.

³⁾ P. Debye, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 678, 738 u. 857, 1913.

⁴⁾ E. Schrödinger, Phys. ZS. **15**, 79 u. 497, 1914.

herabgesetzt wurde. Um einer ähnlichen Einwendung zu entgehen, schrieb Debye seine auf der ersten Seite zitierte Arbeit, in der er die von Born und v. Kármán entwickelte Theorie der Bewegungen der Kristallgitter den Rechnungen zugrunde legte. Die oben zitierte allzu einfache Annahme wurde also durch die andere ersetzt, daß die Kräfte, welche die Bewegung eines Atoms bestimmen, von den benachbarten Atomen stammen.

Indessen hat Debye die Rechnung von dieser Voraussetzung aus nicht streng durchgeführt, sondern ist in einem wichtigen Punkte wieder in die alte Annahme, welche eben vermieden werden sollte, verfallen¹⁾. An dieser Stelle habe ich die Rechnung folgerichtiger durchzuführen versucht²⁾. Es stellte sich dann heraus, daß die S. 266 wiedergegebenen Debyeschen Aussagen über die Intensität der außerhalb der Laueflecken fallenden zerstreuten Strahlung theoretisch nicht begründet sind. Einige neuere experimentelle Ergebnisse³⁾, die ich allerdings auch nicht erklären kann, scheinen auch der Debyeschen Theorie zu widersprechen.

Am Ende einer Berechnung der Diffusion des Lichtes in einem homogenen durchsichtigen Körper und der Einwirkung der Wärmebewegung auf sie bemerkt Brillouin⁴⁾, daß seine Ergebnisse auf die Streuung der Röntgenstrahlen durch einen Kristall qualitativ anwendbar sind. Er kann hieraus gewisse Schlüsse über die Streustrahlung ziehen, die mit den oben besprochenen Aussagen von Debye nicht übereinstimmen. Während die Wärmebewegung nach Debye die Schärfe der Laueflecken nicht abschwächt, sollte nach Brillouin, wenn ich ihn recht verstehe, die Wärmebewegung große diffuse Flecke verursachen, in deren Mitte sich die Laueflecke befinden. Dies stimmt gut mit meinen 1918 veröffentlichten Ergebnissen überein.

Diese Abhandlung ist ein bescheidener Versuch, meine oben erwähnte kurze Arbeit weiter auszubauen. Sie ist im vorigen Sommer ausgedacht und in den folgenden Vorträgen veröffentlicht worden:

25. Juli 1922 in Sommerfelds Seminar für theoretische Physik, München;

28. Oktober 1922 in Svenska Fysikersamfundet, Stockholm;

2. Mai 1923 in Fysiska Sällskapet, Uppsala.

Während der Berechnung des Temperatureinflusses auf die Laueflecke macht Debye im Laufe der Rechnung einige Annahmen, die

¹⁾ P. Debye, Ann. d. Phys. **43**, 65 (Fußnote), 1914.

²⁾ H. Faxén, ebenda **54**, 615, 1918.

³⁾ G. E. M. Jauncey, Phys. Rev. **20**, 405 u. 421, 1922.

⁴⁾ L. Brillouin, Ann. de phys. (9) **17**, 120, 1922.

L. Waller kürzlich einer gründlichen Kritik unterzogen hat¹⁾. Ich werde mich im folgenden seiner Resultate bedienen (§ 5).

§ 2. Ableitung eines mathematischen Ausdruckes für die Intensität des leicht zu berechnenden Teiles der Streustrahlung. Die Intensität der vom Kristall in einer beliebigen Richtung zerstreuten Strahlung wird von Debye mit J_m bezeichnet. Es handelt sich hier darum, J_m aus der Gleichung (5), S. 617 meiner Bemerkung von 1918 zu berechnen. Diesmal begnüge ich mich mit einer groben Überschlagsrechnung und beziehe demgemäß nur diejenigen Glieder in die Rechnung ein, in welchen ein ν gleich Eins und die übrigen ν gleich Null sind. Auf diese Weise hoffe ich, die größten Glieder von (5), außer den Lauegliedern, berücksichtigt zu haben, wenigstens wenn die Temperatur nicht allzu hoch ist. Die Vernachlässigung dürfte von derselben Größenordnung sein wie der Fehler, den man begeht, wenn man die Reihe

$$e^{-M} = 1 - \frac{M}{1!} + \frac{M^2}{2!} - \dots,$$

in der M die von Debye angegebene Bedeutung²⁾ hat, nach dem linearen Gliede abbricht.

Es soll also die Reihe

$$J_m \frac{r^2}{A^2} = e^{-SN_s} \sum_s N_s \sum_r e^{i\kappa_r + ix_{rs}} \quad (2)$$

untersucht und gedeutet werden. Nach meiner Bemerkung S. 618 ist

$$\sum_r e^{i\kappa_r + ix_{rs}} = \frac{\sin^2(2L+1) \frac{(\alpha - \alpha_0) a \kappa + \varphi}{2}}{\sin^2 \frac{(\alpha - \alpha_0) a \kappa + \varphi}{2}} \cdot \frac{\sin^2(2M+1) \frac{(\beta - \beta_0) b \kappa + \psi}{2}}{\sin^2 \frac{(\beta - \beta_0) b \kappa + \psi}{2}} \cdot \frac{\sin^2(2N+1) \frac{(\gamma - \gamma_0) c \kappa + \chi}{2}}{\sin^2 \frac{(\gamma - \gamma_0) c \kappa + \chi}{2}} \quad (3)$$

Nun wollen wir die Summation in bezug auf s , d. h. die Summation über die erlaubten Punkte im Phasenraum

$$\left. \begin{aligned} -\pi &\leq \varphi \leq \pi, \\ -\pi &\leq \psi \leq \pi, \\ -\pi &\leq \chi \leq \pi \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

durch ein Integral ersetzen. Da der Kristall

$$N = (2L+1)(2M+1)(2N+1)$$

¹⁾ I. Waller, ZS. f. Phys. 1923; erscheint demnächst.

²⁾ P. Debye, Ann. d. Phys. 43, 65, 1914.

Atome enthält, gibt es N erlaubte Punkte im Phasenraum. Da dieser das Volumen $8\pi^3$ hat, so fallen auf die Volumeneinheit $N/8\pi^3$ erlaubte Punkte. Das Integrationselement ist daher $d\varphi d\psi d\chi \cdot N/8\pi^3$.

In (3) stellt jeder Faktor eine Zackenfunktion dar. Das Produkt der drei Zackenfunktionen hat einen merklichen Wert nur für solche Phasenpunkte (φ, ψ, χ) , welche die Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} (\alpha - \alpha_0) a\kappa + \varphi &= 2h_1\pi, \\ (\beta - \beta_0) b\kappa + \psi &= 2h_2\pi, \\ (\gamma - \gamma_0) c\kappa + \chi &= 2h_3\pi \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

wenigstens annähernd erfüllen. Da N_s als Funktion von φ, ψ, χ verhältnismäßig langsam veränderlich ist, kann N_s in dem Variationsbereich, welcher die aus (5) bestimmten Werte von φ, ψ, χ umgibt, als konstant betrachtet werden. Der Variationsbereich ist nämlich sehr klein. Daher kann N_s vor das Integralzeichen gestellt werden. Man hat also drei Integrale vom Typus

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \frac{\sin^2(2L+1) \frac{(\alpha - \alpha_0) a\kappa + \varphi}{2}}{\sin^2 \frac{(\alpha - \alpha_0) a\kappa + \varphi}{2}} d\varphi$$

zu erledigen. Da bekanntlich für sehr große L

$$\int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \frac{\sin^2(2L+1)x}{\sin^2 x} dx = \pi(2L+1)$$

ist, so ist jedes der drei Integrale gleich $2\pi(2L+1)$ bzw. $2\pi(2M+1)$, $2\pi(2N+1)$.

Wenn in der Gleichung (2) die Summation in bezug auf s durch eine Integration ersetzt wird, findet man also

$$\begin{aligned} J_m \frac{r^2}{A^2} &= \frac{N}{8\pi^3} e^{-SN_s} \iiint N_s \sum_r e^{i\kappa_r + i\kappa r_s} d\varphi d\psi d\chi; \\ J_m \frac{r^2}{A^2} &= N^2 e^{-SN_s} N_s. \end{aligned} \quad (6)$$

§ 3. Untersuchung der Streustrahlung bei monochromatischer einfallender Welle mittels der Methode des reziproken Gitters. Wenn man die Vektoren

\mathbf{k}	mit den Komponenten	$\alpha\kappa, \beta\kappa, \gamma\kappa,$
\mathbf{k}_0	" "	$\alpha_0\kappa, \beta_0\kappa, \gamma_0\kappa,$
\mathbf{w}	" "	$\varphi/a, \psi/b, \chi/c,$
\mathbf{h}	" "	$2h_1\pi/a, 2h_2\pi/b, 2h_3\pi/c$

eingführt, so kann man das System (5) in die einzige Vektorgleichung

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 + \mathbf{w} = \mathbf{h}$$

zusammenfassen. Der Vektor \mathbf{w} bestimmt die Richtung und Wellenlänge der Wärmewelle. Wenn man \mathbf{w} von einem festen Punkte aus abträgt, erfüllen die möglichen Lagen seines Endpunktes ein Parallelepiped mit den Kantenlängen $2\pi/a$, $2\pi/b$, $2\pi/c$. Das ist gerade das Elementarparallelepiped des reziproken Gitters, welches ja im vorliegenden Falle ein rechtwinkliges Gitter mit den genannten Abständen nach den drei Achsen ist. Der Bornsche Phasenkubus wird

also auf einen Elementarbereich des reziproken Gitters abgebildet¹⁾.

Von jetzt ab wollen wir uns darauf beschränken, zu untersuchen, wie eine einfallende Welle, die eben und monochromatisch ist, vom Kristall gestreut wird.

Der Vektor \mathbf{k}_0 ist dann festgelegt, denn die Richtung von \mathbf{k}_0 fällt mit der Richtung der einfallenden Welle zusammen, und der Betrag dieses Vektors ist $k = 2\pi/\lambda$. Hat man sich nun für einen bestimmten Wert von \mathbf{k}_0 ent-

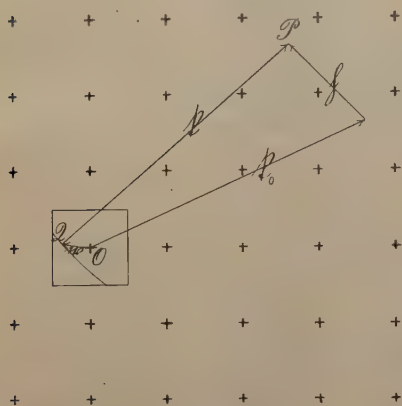


Fig. 1.

Reziprokes Gitter mit dem Nullparallelepiped durch ein Quadrat angedeutet.

schieden, so sind noch einige Werte von \mathbf{h} möglich, denn in den Komponenten von \mathbf{h} kommen die beliebigen ganzen Zahlen h_1 , h_2 , h_3 vor. Die einzige beschränkende Bedingung, welcher diese Zahlen unterworfen sind, ist die, daß die folgende Konstruktion möglich sein muß.

Die Richtungen, in welche die einfallende Welle \mathbf{k}_0 bei einem bestimmten Vektor \mathbf{h} gestreut werden kann, werden folgendermaßen geometrisch konstruiert. P wird der Punkt genannt, den man erhält, wenn man die Vektorsumme $\mathbf{k}_0 + \mathbf{h}$ vom Ursprunge O abträgt. Die Vektorsumme $\mathbf{k} + \mathbf{w}$ muß erstens gleich dem Vektor \overrightarrow{OP} sein; zweitens muß der Endpunkt von \mathbf{w} innerhalb des Nullparallelepipeds fallen,

¹⁾ Diese Bemerkung, welche meine Rechnungen verdeutlicht, verdanke ich Herrn Prof. Ewald. Die obige Konstruktion ist durch eine leichte Abänderung der Ewaldschen Konstruktion, wie sie in *Enz. d. math. Wiss.* V, 24, S. 463 dargestellt wird, gewonnen. Vgl. auch *ZS. f. Kristallographie* 56, 129, 1921.

wenn man das Elementarparallelepiped, welches den Ursprung enthält, so nennt; drittens ist der Betrag von \mathbf{f} gleich κ . Die möglichen Vektoren \mathbf{f} findet man, wenn man sich eine Kugel mit dem Halbmesser κ um P als Mittelpunkt denkt, denn diejenigen Punkte der Kugeloberfläche, die innerhalb des Nullparallelepipeds fallen, sind als Endpunkte von \mathbf{w} und Anfangspunkte von \mathbf{f} möglich. Die einfallende Welle \mathbf{f}_0 kann in denjenigen Richtungen, die mit den möglichen Richtungen von \mathbf{f} zusammenfallen, gestreut werden. Die Intensität der gestreuten Strahlung ist aber in verschiedenen Richtungen sehr verschieden und im folgenden werden namentlich die Richtung des Maximums der Intensität und seine Schärfe gesucht. Diese Berechnung wird im nächsten Paragraphen ausgeführt werden.

§ 4. Angenäherte Berechnung der Funktion N_s . Die Funktion N_s wurde durch die Gleichung¹⁾

$$N_s = \sum_k \frac{\kappa^2}{2\mu\omega_k^2} \frac{\frac{h\omega_k}{2\pi}}{\frac{h\omega_k}{e^{2\pi kT}} - 1} [(\alpha - \alpha_0)\mathfrak{A}_k + (\beta - \beta_0)\mathfrak{B}_k + (\gamma - \gamma_0)\mathfrak{C}_k]^2$$

definiert. Nun soll dieser Ausdruck unter der Voraussetzung, daß $\frac{h\omega_k}{2\pi kT}$ eine kleine Größe ist, berechnet werden. T darf deshalb nicht allzu klein und ω_k nicht allzu groß sein. Wir beschränken uns also auf langsame Schwingungen, d. h. auf das elastische Spektrum des Kristalls. Unter dieser Voraussetzung gilt

$$\frac{\frac{h\omega_k}{2\pi}}{\frac{h\omega_k}{e^{2\pi kT}} - 1} = \frac{\frac{h\omega_k}{2\pi}}{\frac{h\omega_k}{2\pi kT}} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{h\omega_k}{2\pi kT} + \dots\right) = kT - \frac{1}{2} \frac{h\omega_k}{2\pi} + \dots$$

Eine etwaige Nullpunktsenergie würde das zweite Glied gerade aufheben²⁾. Wegen des approximativen Charakters dieses Paragraphen kann das Glied ohne weiteres unberücksichtigt bleiben. In hinreichender Annäherung gilt also

$$N_s = \sum_k \frac{\kappa^2 k T}{2\mu\omega_k^2} [(\alpha - \alpha_0)\mathfrak{A}_k + (\beta - \beta_0)\mathfrak{B}_k + (\gamma - \gamma_0)\mathfrak{C}_k]^2.$$

Um zu einfachen Resultaten zu gelangen, machen wir noch einige beschränkende Annahmen. Wir setzen nämlich erstens voraus, daß der Kristall dem regulären System $a = b = c$ angehört, daß also

¹⁾ H. Faxén, a. a. O., S. 616.

²⁾ Vgl. P. Debye, Ann. d. Phys. **43**, 68, 1914.

Debyes Gleichungen (7') gültig sind¹⁾. Da diese Gleichungen im isotropen Fall rationale und verhältnismäßig einfache Lösungen haben, ziehen wir nur diesen Fall in Betracht und nehmen also an, daß auch Debyes Gleichung (8) gilt.

Wegen der Normierung²⁾ findet man, daß die Bestimmungsstücke der beiden transversalen Wellen die folgenden Werte haben können:

$$\mu \omega^2 = a c_{44} \tau^2, \mathfrak{A} = \frac{\chi}{\sqrt{N(\varphi^2 + \chi^2)}}, \mathfrak{B} = 0, \mathfrak{C} = \frac{-\varphi}{\sqrt{N(\varphi^2 + \chi^2)}}; \quad (7)$$

$$\mu \omega^2 = a c_{44} \tau^2, \mathfrak{A} = \frac{\varphi \psi}{\tau \sqrt{N(\varphi^2 + \chi^2)}}, \mathfrak{B} = \frac{-\varphi^2 - \chi^2}{\tau \sqrt{N(\varphi^2 + \chi^2)}},$$

$$\mathfrak{C} = \frac{\psi \chi}{\tau \sqrt{N(\varphi^2 + \chi^2)}}; \quad (8)$$

Hier ist

$$\varphi^2 + \psi^2 + \chi^2 = \tau^2$$

gesetzt.

Diese Werte der im Ausdrucke für N_s vorkommenden Funktionen \mathfrak{A} , \mathfrak{B} , \mathfrak{C} sind bis zu einem gewissen Grade beliebig. Man könnte auch von den obigen Werten der \mathfrak{A} , \mathfrak{B} , \mathfrak{C} zwei beliebige lineare Kombinationen, welche der Normierung und der Orthogonalitätsbedingung $\mathfrak{A}_1 \mathfrak{A}_2 + \mathfrak{B}_1 \mathfrak{B}_2 + \mathfrak{C}_1 \mathfrak{C}_2 = 0$ genügen, bilden.

Für die longitudinale Welle gilt

$$\mu \omega^2 = a c_{11} \tau^2, \mathfrak{A} = \frac{\varphi}{\tau \sqrt{N}}, \mathfrak{B} = \frac{\psi}{\tau \sqrt{N}}, \mathfrak{C} = \frac{\chi}{\tau \sqrt{N}}. \quad (9)$$

Setzt man diese Werte in den Ausdruck für N_s ein, so ergibt sich mit Hilfe von (5)

$$\begin{aligned} N_s &= \frac{k T}{2 a^3 c_{44} \tau^2 N (\varphi^2 + \chi^2)} [(2 h_1 \pi - \varphi) \chi - (2 h_3 \pi - \chi) \varphi]^2 \\ &\quad + \frac{k T}{2 a^3 c_{44} \tau^4 N (\varphi^2 + \chi^2)} [(2 h_1 \pi - \varphi) \varphi \psi - (2 h_2 \pi - \psi) (\varphi^2 + \chi^2) \\ &\quad \quad \quad + (2 h_3 \pi - \chi) \psi \chi]^2 \\ &\quad + \frac{k T}{2 a^3 c_{11} \tau^4 N} [(2 h_1 \pi - \varphi) \varphi + (2 h_2 \pi - \psi) \psi + (2 h_3 \pi - \chi) \chi]^2 \\ &= \frac{4 \pi^2 k T}{2 a^3 c_{44} \tau^4 N} [(h_1 \chi - h_3 \varphi)^2 + (h_1 \psi - h_2 \varphi)^2 + (h_3 \psi - h_2 \chi)^2] + \dots \\ N_s &= \frac{a k T}{2 \tau^4 N} \left\{ \frac{[\hbar \times \mathfrak{w}]^2}{c_{44}} + (\hbar \mathfrak{w} - \mathfrak{w} \mathfrak{w})^2 \right\}. \end{aligned} \quad (10)$$

¹⁾ P. Debye, Ann. d. Phys. **43**, 56, 1914.

²⁾ Derselbe, ebenda S. 57, 1914.

Das vektorielle Produkt wurde hier durch \times bezeichnet und das skalare Produkt durch Schreiben der beiden Vektoren nebeneinander angegeben.

§ 5. Der physikalische Inhalt der Endgleichung. Wenn der eben berechnete Wert von N_s nun in (6) eingetragen wird, wird $2N_s$ statt N_s geschrieben, weil Waller gezeigt hat, daß der wahre Wert von N_s und folglich auch von M doppelt so groß wie der von Debye gefundene ist (vgl. S. 267, 268). Auf diese Weise findet man für die Intensität des ersten Gliedes der Streustrahlung den folgenden Ausdruck, der nur für einen isotropen Kristall, für kleine Werte von τ und für nicht allzu niedrige Temperaturen gültig ist:

$$J_m = \frac{A^2 N a k T}{r^2 \tau^4} e^{-2M} \left\{ \frac{[\mathfrak{h} \times \mathfrak{w}]^2}{c_{44}} + \frac{(\mathfrak{h} \mathfrak{w} - \mathfrak{w} \mathfrak{h})^2}{c_{11}} \right\}. \quad (11)$$

Hier ist A eine Funktion, welche angibt, wie viel von der einfallenden Wellenamplitude jedes Atom für sich in einer beliebigen Richtung, z. B. in der Beobachtungsrichtung, zu streuen vermag.

N ist die Anzahl der Atome im Kristall;

a ist die Gitterkonstante, d. h. der Atomabstand;

k ist die Boltzmannsche Konstante;

T ist die absolute Temperatur;

r ist der Abstand zwischen dem Kristall und dem Beobachtungspunkt;

τ ist die Anzahl ganzer Wellenlängen der wirksamen Welle der Wärmebewegung auf 2π cm;

$M = SN_s$ ist eine von Debye berechnete Funktion von der Temperatur, dem Atomgewicht usw.;

\mathfrak{h} ist der Vektor mit den Komponenten $2h_1\pi/a$, $2h_2\pi/a$, $2h_3\pi/a$, wobei h_1 , h_2 , h_3 aus der Laueschen Theorie bekannte ganze Zahlen sind, welche die spiegelnde Ebene festlegen (Millersche Indizes);

\mathfrak{w} ist der Vektor mit den Komponenten φ/a , ψ/a , χ/a ; \mathfrak{w} steht also senkrecht zur wirksamen Wärmewelle und hat die Länge τ/a ;

c_{44} und c_{11} sind die elastischen Konstanten des Kristalls.

Hier wurde nur eins von den Gliedern untersucht, welche nach (5) in meiner Note in den Annalen die Streustrahlung darstellen. Ich glaube, daß dieses Glied in vielen Fällen das wichtigste ist. Wenn die Debyesche Funktion M von der Größenordnung $1/4$ oder kleiner ist, dürften unsere Ergebnisse in groben Zügen richtig sein (vgl. S. 268).

Die übrigen Glieder der Reihenentwicklung (5) in meiner Note in den Annalen geben eine Streustrahlung wieder, die durch eine Konstruktion im reziproken Gitter ebenfalls veranschaulicht werden kann. Nur wird hier die Wärmebewegung, statt wie früher durch einen einzigen Vektor w , durch zwei oder mehrere Vektoren w_1, w_2, \dots , welche die Komponenten $\varphi_1/a, \psi_1/b, \chi_1/c; \varphi_2/a, \psi_2/b, \chi_2/c$ usw. haben, vertreten.

Die obigen Rechnungen setzen ebenso wie die Lauesche Theorie¹⁾ für die Lage der Interferenzpunkte stillschweigend voraus, daß der Kristall sehr klein gedacht wird. Erstens wurde nämlich die Schwächung der einfallenden Strahlung und die gegenseitige Beeinflussung der Atome vernachlässigt, und zweitens wurde für den Abstand zwischen Kristall und Beobachtungspunkt ein angenäherter Ausdruck angewandt. Die Rechnungen dürften jedoch einen Sinn haben, wenn man nach Darwins²⁾ Muster zuerst die Zerstreuung eines sehr kleinen Kristalls berechnet und sich dann vorstellt, daß viele wirkliche Kristalle (wie Steinsalz und Sylvin) aus einer großen Menge sehr kleiner Kristalle bestehen.

Für die Erörterung der experimentellen Prüfungsmöglichkeiten der Ergebnisse dieser Abhandlung leistet die Konstruktion im reziproken Gitter gute Dienste (vgl. Fig. 1).

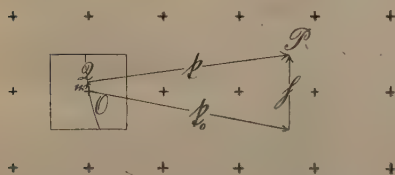


Fig. 2.

Die einfallende Strahlung erfüllt die Bedingungen der Reflexion.

Weil c_{11} im allgemeinen³⁾ größer ist als c_{44} , kann das erste Glied des Klammerausdruckes in (11) als Hauptglied angesehen werden. Da $\tau^4 = (w w)^2$ im Nenner vorkommt, fällt die maximale Intensität J_m annähernd in die Richtung OP , vorausgesetzt, daß ξ viel größer als w ist.

Über die Schärfe dieses Maximums kann man sich nach dem Vorstehenden auch eine gute Vorstellung bilden.

Für den Fall, daß monochromatische Röntgenstrahlung auf den Kristall unter dem Reflexionswinkel einfällt, ist die zugehörige Konstruktion im reziproken Gitter in Fig. 2 wiedergegeben. Zuerst trägt man den Vektor ξ_0 , dessen Länge $\kappa = 2\pi/\lambda$ ist und dessen Richtung mit dem einfallenden Strahle zusammenfällt, vom Ursprunge O ab. Von dem Endpunkte von ξ_0 aus soll der Vektor h abgetragen werden

¹⁾ M. v. Laue, *Enz. d. math. Wiss.* V, 24, 459 usw., 1915.

²⁾ C. G. Darwin, *Phil. Mag.* 27, 675, 1914 und 43, 800, 1922.

³⁾ Landolt-Börnstein-Roth, Tabellen, Tafel 23, 23a. Berlin 1912.

und dieser ist gleich dem Abstände zweier Punkte im reziproken Gitter. Den Endpunkt von \mathfrak{h} nennen wir wie früher P .

Die Intensität der Streustrahlung in einer beliebigen Richtung finden wir nun, indem wir den Vektor \mathfrak{f} aufzeichnen, der diese Richtung hat, in P endigt und die Länge $x = 2\pi/\lambda$ hat. Fällt nun der so konstruierte Punkt Q ($= \mathfrak{f}_0 + \mathfrak{h} - \mathfrak{f}$) außerhalb des Nullparallelepipeds, so kann man für \mathfrak{h} einen zweckmäßigeren Wert wählen. Diesmal wollen wir aber die Intensität in der Nähe des Laueflecks studieren und sind daher berechtigt anzunehmen, daß Q nicht nur in das Nullparallelepiped, sondern sogar in die Nähe der Mitte desselben fällt. Die Wärmewelle, welche die Streustrahlung in der fraglichen Richtung verursacht, wird in bezug auf die Richtung und Wellenlänge durch $\mathfrak{w} = \vec{OQ}$ bestimmt.

Q liegt auf einer Kugeloberfläche, deren Mittelpunkt P ist. Da \mathfrak{f}_0 der Bedingung der Reflexion genügt, geht die Kugeloberfläche durch den Ursprung. Das Intensitätsmaximum, welches in der Richtung OP liegt, würde nach dem oben Gesagten unendlich werden, weil der zugehörige Vektor \mathfrak{w} verschwindet. Für diesen extremen Fall muß aber die Rechnung des § 2 anders angesetzt werden; es ist nämlich nicht mehr erlaubt, N_s als innerhalb des S. 269 angewandten Integrationsbereiches konstant zu erachten und man darf N_s deshalb nicht vor das Integralzeichen stellen. In diesem Falle bekommt man, wie aus den mathematischen Ausdrücken leicht ersichtlich ist, eine große, aber endliche Intensität. Als eine grobe Annäherung dürfte in (11) der Faktor $1/\tau^2$ durch $N^{2/3}$ ersetzt werden können. Dieses Intensitätsmaximum ist mit dem Lauefleck nicht identisch. Die Hauptintensität des letzteren rührt von L_0 , einem Gliede des Intensitätsausdruckes (6) in meiner oben erwähnten Annalen-Note her und dieses Glied gehört nicht zu den hier untersuchten. Das oben gefundene Intensitätsmaximum fällt allerdings in den Lauefleck hinein, dürfte aber im allgemeinen bedeutend schwächer sein¹⁾.

Wenn der Kristall mit monochromatischer Strahlung beleuchtet wird, kann man also erwarten, daß eine schwache Streustrahlung den Lauefleck umgibt und ihr Intensitätsmaximum in ihm hat. Die Streustrahlung ist aber so schwach, daß ich mir nicht im klaren darüber bin, ob sie beobachtet werden kann. Bedeutend stärker ist die Streustrahlung, wie aus dem Folgenden hervorgeht, wenn die einfallende Strahlung nicht monochromatisch ist.

¹⁾ Vgl. I. Waller, ZS. f. Phys. 1923; erscheint demnächst.

Die Wellenlänge der einfallenden Strahlung mag nun etwas kürzer als früher sein, aber die Richtung mag unverändert bleiben (Fig. 3). ξ_0 wird dann durch einen etwas längeren Vektor $\xi_0 + d\xi_0$ ersetzt und die Laueschen Bedingungen für die Reflexion sind also nicht mehr erfüllt. Nach derselben Methode wie früher, kann man die zu einer gewissen Richtung $\vartheta + d\vartheta$ gehörige wirksame Wärmewelle w konstruieren. Das Intensitätsmaximum erhält man wieder annähernd in

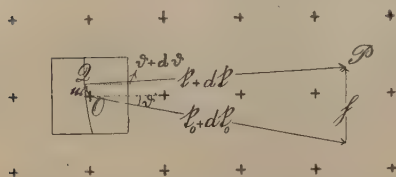


Fig. 3.

Monochromatische Strahlung fällt beinahe unter dem Reflexionswinkel ein.

der Richtung OP , welche nun aber nicht dieselbe wie früher ist. Um die Intensitätsverhältnisse in den Richtungen der Zeichenebene näher zu untersuchen, benennen wir den Winkel zwischen der Richtung der maximalen Intensität und der reflektierenden Ebene des Kristalls mit $\vartheta + d\vartheta$. Wenn

die Beträge von ξ_0 , ξ , h usw. mit den entsprechenden Kursivbuchstaben k_0 , k , h usw.¹⁾ bezeichnet werden, so sind folgende Gleichungen gültig:

$$\begin{aligned} k_0 &= k, & dk_0 &= dk, & 2k_0 \sin \vartheta &= h, \\ (k_0 + dk_0) \sin \vartheta + (k + dk - w) \sin (\vartheta + d\vartheta) &= h, \\ (k_0 + dk_0) \cos \vartheta &= (k + dk - w) \cos (\vartheta + d\vartheta). \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich

$$d\vartheta = -\frac{\sin 2\vartheta}{k} dk, \quad w = 2dk \sin^2 \vartheta.$$

Da die Intensität in ihrer Abhängigkeit von w umgekehrt proportional zu w^2 ist, kann man schon hieraus ersehen, daß sie für sehr kleine ϑ besonders groß wird, und dies stimmt mit den unten zu besprechenden experimentellen Ergebnissen überein. Zu der genauen Intensitätsberechnung gehört noch eine Integration, nämlich in bezug auf verschiedene Wellenlängen und Einfallrichtungen, ähnlich wie die von H. A. Lorentz²⁾ für gewöhnliche Laueflecke ausgeführte. Da man ferner noch berücksichtigen müßte, daß die bei Röntgenversuchen angewandten Kristalle entweder nicht so klein sind, wie sie diese Abhandlung voraussetzt, oder aus einer großen Menge genügend kleiner Kristalle bestehen, so habe ich die genaue Intensitätsberechnung als für diese Abhandlung allzu weitläufig betrachtet.

¹⁾ Daß k früher in zwei anderen Bedeutungen vorkam, dürfte nicht verwirren.

²⁾ Siehe z. B. P. Debye, Ann. d. Phys. 43, 93, 1914; J. Kern, Phys. ZS. 15, 136, 1914; M. v. Laue, Enz. d. math. Wiss. V, 24, 471, 1915.

Aus Fig. 3 entnehmen wir ferner den Satz:

Wenn eine Röntgenwelle unter dem Glanzwinkel ϑ auf eine Netzebene eines kubischen Gitters einfällt, so tritt die maximale Intensität der Streustrahlung in einer Richtung auf, welche in der Ebene des einfallenden Strahles und der Normale zur spiegelnden Ebene liegt und deren Glanzwinkel ϑ_1 folgende Bedingung annähernd erfüllt:

$$a(\sin \vartheta + \cos \vartheta \operatorname{tg} \vartheta_1) = \lambda. \quad (12)$$

Diese maximale Intensität ist desto größer, je kleiner ϑ , ϑ_1 und besonders $\vartheta - \vartheta_1$ sind.

Ist eine kontinuierliche Folge von Wellenlängen λ vorhanden, so erhält man eine kontinuierliche Folge von Intensitätsmaxima, welche zusammen einen Streifen bilden, der senkrecht zur spiegelnden Ebene steht.

Auf einer Laueaufnahme sind diese Streifen radial vom Primärfleck aus nach den Laueflecken hin gerichtet. Die Streifen können durch den Laueflecken hindurchgehen und ihren Weg auf der anderen Seite desselben fortsetzen. Eine sogenannte Asterismuserscheinung ist also auf den Laueaufnahmen zu erwarten.

Für $\vartheta = \vartheta_1$ geht (12) in die Bragg'sche Bedingung

$$2a \sin \vartheta = \lambda$$

über.

§ 6. Die experimentellen Ergebnisse. Schon 1913 beobachtete Friedrich ¹⁾, daß nach langer Exposition bei Anwendung von Platinantikathoden, kontinuierlicher Strahlung und Sylvinkristallen auf den Aufnahmen dunkle Streifen radial von dem Primärflecke ausgehen. Gerade eine solche Asterismuserscheinung hätte man, wie wir oben sahen, auf Grund der Temperaturbewegung zu erwarten, sie kann aber auch verschiedene andere Gründe haben. Wenn der Kristall z. B. ein Konglomerat von kleinen Kristallen ist, die nur annähernd gleichgerichtet sind, wird bei kontinuierlicher Strahlung gerade der erwähnte Asterismus auftreten. Wie G. Aminoff nach meinem Stockholmer Vortrag bemerkte, kann ein ausgesprochener Asterismus durch leichten mechanischen Druck auf den Kristall hervorgerufen werden.

Obwohl die Wärmebewegung des Kristalls eine Asterismuserscheinung hervorrufen würde, ist es jedoch nicht sicher, daß irgend ein beobachteter Asterismus allein auf die Wärmebewegung zurückzuführen ist. Dasselbe muß ich auch bezüglich der von Friedrich 1922 angestellten Versuche, die ich allerdings nur unvollständig kenne, sagen. Sein Resultat, daß nach fünfzigstündiger Bestrahlung eines

¹⁾ W. Friedrich, Phys. ZS. **14**, 1082, 1913, siehe besonders Tafel II.

Steinsalzkristalls mit $\text{Mo } K\alpha$ unter 13° Einfallswinkel eine schwache Linie auf einem Glanzwinkel von $1,4^\circ$ auf der photographischen Platte sichtbar wurde, stimmt allerdings gut mit der Gleichung (12) überein, aber die Linie müßte nach (12) etwa 2° breit sein. Zusammenfließen müssen also z. B. die beiden Linien der $K\alpha$ -Dubletts, wenn $\vartheta - \vartheta_1$ von dieser Größe ist.

Eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der erwähnten Streifen würde die Frage ihres Ursprungs entscheiden. Vermutlich würde auch eine auf ganz anderen Vorstellungen über die Wärmebewegung aufgebaute Theorie eine ähnliche Asterismuserscheinung erklären können.

Über die Absorption im Weltenraum.

Von **A. Kopff**, Heidelberg-Königstuhl.

(Eingegangen am 30. Juli 1923.)

1. Die für das typische Sternsystem erhaltenen Ergebnisse beruhen auf zwei Annahmen: auf der Voraussetzung der Konstanz der Häufigkeitsfunktion der Sterne verschiedener absoluter Leuchtkraft und auf der Voraussetzung des Fehlens einer Absorption im Weltenraum. Daß die erste der beiden Annahmen nicht zutrifft, sobald man auf beschränkte Teile des Sternsystems übergeht, konnte unter anderem für die Milchstraßenwolken mit erheblicher Wahrscheinlichkeit aus Abzählungen in Verbindung mit photometrischen Messungen gezeigt werden¹⁾; daß teilweise eine bedeutende Absorption im interstellaren Raum stattfindet, wurde schon häufig auf Grund verschiedenartiger Wahrnehmungen betont. Die Diskussion von Sternzählungen vor allem durch A. Pannekoek und M. Wolf hat für beschränkte Teile des Systems das Vorhandensein verhältnismäßig naher absorbierender Massen bestätigt²⁾. Wie nachfolgend gezeigt werden soll, lassen nun die Abzählungen der Selected Areas auch die viel weitergehende Annahme zu, daß die absorbierende Materie sich wahrscheinlich, in Übereinstimmung mit der wiederholt geäußerten Auffassung von M. Wolf³⁾ und mit den Beobachtungen dunkler Nebel durch J. G. Hagen⁴⁾, über große Teile des Himmels erstreckt.

2. Die Abzählungsergebnisse der Selected Areas seien zunächst nur diskutiert, soweit sie sich auf den Milchstraßengürtel (galakt. Br. $\pm 20^\circ$) beziehen, und soweit sie in Groningen fertig vorliegen. Herr Prof. P. J. van Rhijn hat mir die Angaben über die einzelnen Felder der Selected Areas⁵⁾, die Anzahl der Sterne meist von halber zu halber Größenklasse, in dankenswertester Weise zur Verfügung gestellt. Von 32 Feldern stimmen 24 so nahe überein, daß eine Mittelbildung über die letzteren eine normale scheinbare Sternverteilung im Milchstraßengürtel ergibt. 8 Felder weichen erheblich

¹⁾ A. Kopff, Über Häufigkeitsfunktion und Entfernung bei den hellen Milchstraßenwolken. *Astron. Nachr.* **216**, 325, 1922.

²⁾ Besonders A. Pannekoek, The distance of the dark nebulae in Taurus. *Proc. Amsterdam* **23**, 707 und 720, 1920; M. Wolf, Über den dunklen Nebel NGC 6960. *Astron. Nachr.* **219**, 109, 1923.

³⁾ Vor allem M. Wolf, Die Milchstraße. Leipzig 1908.

⁴⁾ J. G. Hagen, A Preparatory Catalogue for a Durchmusterung of Nebulae. *Specola Vaticana* **10**, 1922.

⁵⁾ Siehe vor allem *Publicat. Groningen* Nr. 27, S. 4 ff., 1917.

ab; 5 Felder zeigen gegenüber den normalen eine stärkere Zunahme besonders der schwachen Sterne; bei 3 Feldern bleibt die Sternzahl bedeutend hinter der normalen zurück.

Bei einer einfachen Mittelbildung über alle 32 Felder, wie sie dem typischen Sternsystem zugrunde gelegt wurde, heben sich die 5 übernormalen und die 3 unternormalen Felder nahezu auf. Milchstraßenwolken, die sich in der Zahl der schwächsten Sterne bei den übernormalen Feldern bereits bemerkbar machen, werden in den Mittelwerten des typischen Systems nicht mehr erkennbar sein. Es wäre für die Darstellung des typischen Systems vielleicht zutreffender, anormale Felder von vornherein auszuschließen; nicht die mittlere scheinbare Sternverteilung überhaupt, sondern die am häufigsten vorkommende zu diskutieren.

3. An dieser Stelle empfiehlt es sich nun, bei der eben angegebenen Dreiteilung nicht stehen zu bleiben, vielmehr auch die als normal bezeichneten Felder noch in drei Gruppen zu trennen. Diese Trennung ist eine räumlich bedingte und geschieht nach folgenden Gesichtspunkten. Von den 5 stark übernormalen Feldern liegen 3 im Cygnus; die 3 unternormalen Felder befinden sich zusammenhängend an der nördlichen Grenze von Cassiopeia und in Camelopardalis. Von den 24 normalen Feldern lassen sich 3 weitere im Cygnus absondern, und 7 andere, die teils mit den 3 unternormalen zusammenliegen, teils von da quer über die Milchstraße (wo ihre Gesamthelligkeit besonders gering ist) zum Taurus herüberziehen.

Man erhält dadurch eine Einteilung der 32 Felder in 5 Gruppen.

Gruppe I. Felder 8, 39, 41, 50, 64. 39, 41 und 64 liegen unmittelbar am Rand heller Teile des Cygnus; 8 in Cassiopeia, 50 in Auriga.

Gruppe II. Felder 40, 63, 65. Alle in Cygnus. 40 deckt zum großen Teil die Sternleere zwischen α Cygni und Amerikanebel. 63 befindet sich am äußeren, westlichen Rand der großen Wolke.

Gruppe III. Felder 17 bis 22, 38, 42, 43, 49, 66, 73 bis 75 (zusammen 14 Felder). Liegen über die ganze nördliche Milchstraße verteilt. Zentral sind gelegen: 18 in Cepheus; 19 in Cassiopeia; 49 an der Grenze von Auriga und Taurus; 74 an der Grenze von Gemini und Orion.

Gruppe IV. Felder 3, 7, 23 bis 26, 48. Die Felder 3 und 7 gehören örtlich zur Gruppe V. 23 bis 26 ziehen über die Milchstraße durch Perseus und Auriga zu 48 im Taurus. 23 und 24 liegen zentral, die Zahl der schwächsten Sterne ist größer als bei den übrigen Feldern dieser Gruppe.

Gruppe V. Felder 2, 9, 10. Am nördlichen Rand der Milchstraße in Cepheus, Cassiopeia und Camelopardalis.

Die Mittelwerte der Anzahl der Sterne pro Quadratgrad für die fünf Gruppen sind in folgender Tabelle I zusammengestellt; zum Vergleich sind noch die ausgeglichenen Werte aus Publicat. Groningen Nr. 27, Tabelle IV (S. 62) für die galaktische Breite 10° beigegefügt.

Tabelle I.

Sternzahlen der Selected Areas innerhalb der Milchstraße.

Photogr. Magnit.	I	II	III	IV	V	Gron. 27 Tab. IV.
< 10,00	14	13	10	8	15	8
10,00—10,49	12	8	5	4	1	6
10,50—10,99	16	13	8	5	4	10
11,00—11,49	32	23	16	10	11	15
11,50—11,99	36	34	26	14	15	24
12,00—12,49	69	46	33	21	24	37
12,50—12,99	106	80	61	36	36	55
13,00—13,49	124	95	70	43	41	74
13,50—13,99	228	125	103	63	52	116
14,00—14,49	394	199	162	119	54	154
14,50—14,99	(630)	309	246	184	133	224
Anzahl der Felder	5	3	14	7	3	—

Der eingeklammerte Wert bei Gruppe I ist nur ein Mittel aus den 3 Feldern 39, 50, 64.

4. Von den vorhergehend zu Gruppen vereinigten Feldern befindet sich eine Anzahl in solchen Himmelsgegenden, für welche man schon früher das Vorhandensein von stärkerer Absorption angenommen hatte. Feld 40 in Gruppe II z. B. liegt östlich von α Cygni in der Sternleere am Rand des Amerikanebels. In Gruppe III ist Feld 49 am Rand des Taurus hervorzuheben; und Feld 74 liegt in einer Milchstraßengegend, die von dunklen Kanälen und Wolken durchzogen ist. Die ganze Gruppe IV schließt sich, beginnend mit Feld 48, der Taurus-Gegend an.

Es liegt nahe, nicht nur für diese, sondern für alle Felder anzunehmen, daß vorgelagerte Materie einen Teil des Fixsternlichtes absorbiert. Die Gruppen, deren einzelne Glieder allerdings zum Teil (besonders von II nach IV) Übergangsstadien angehören, würden dann Stufen zunehmender Absorption darstellen. Ob bei Gruppe I bereits eine Absorption vorliegt, läßt sich nicht sagen. Keines ihrer Felder gehört dem dichtesten Teil einer Milchstraßenwolke an, und man könnte das Fehlen der großen Masse schwacher Sterne bereits

einer Absorption zuschreiben. Doch zwingt nichts zu einer solchen Annahme. Vielmehr kann es sich hier nur darum handeln, die Abnahme der Sternzahlen der Gruppen II bis V im Vergleich zu I durch eine anwachsende Absorption zu erklären.

Man könnte zunächst noch versuchen, die Sternzahlen der Gruppe I durch die Annahme fehlender Absorption und einer konstanten Häufigkeitsfunktion, dem typischen System entsprechend, darzustellen. Doch dürfte die letztere Annahme nicht zutreffen. In Tabelle I ist unter Gron. 27, Tabelle IV der normale Verlauf der Sternzahlen für photographische Helligkeiten im typischen System angegeben; diesem gegenüber zeigt die Gruppe I einen starken Anstieg besonders bei den schwächsten Sternen. Man hat es hier wohl schon mit dem Einsetzen von Milchstraßenwolken zu tun, und für diese gilt allem Anschein nach nicht die gewöhnliche Häufigkeitsfunktion¹⁾. Sobald man aber die Voraussetzung der Konstanz der Häufigkeitsfunktion fallen läßt, wird die Aufgabe der Darstellung der räumlichen Verteilung der Sterne auf Grund allein der Abzählungen unbestimmt. Nur die Zuhilfenahme der Sternfarben kann gegenwärtig wenigstens Anhaltspunkte über die räumliche Lagerung der Sterne geben. Wollte man für den Cygnus eine ähnliche Verteilung der Sternfarben bei den schwachen Sternen annehmen, wie sie H. Shapley²⁾ für die Scutum-Gegend beobachtet hat, so wäre für die α - und f -Sterne nach außen hin erst eine Abnahme und dann eine Zunahme der Dichte zu erwarten. Die Daten der Gruppe I führen, wie ein einfacher Ansatz ergeben hat, in einer Entfernung von 4000 parsec zu einer Verdichtung der α - und f -Sterne, die etwa $\frac{1}{10}$ der Dichte derselben Sterne in der Nähe der Sonne beträgt. In kürzeren Entfernungen sinkt dagegen die Dichte unter diesen Betrag herab. Die Gruppe I enthält allerdings keine eigentliche Sternwolke. In einer solchen kann, wie auch schon früher hervorgehoben wurde³⁾, die Dichte von der Größe derjenigen der hellen Sterne in Sonnennähe oder einem mehrfachen Betrag davon werden. Doch solange für die Felder der Selected Areas nicht selbst Farbenangaben vorliegen, hat es keinen Wert, genauere Rechnungen durchzuführen.

Wesentlich ist hier nur der Vergleich der Gruppe I mit den übrigen Gruppen. Hierbei zeigt sich, daß die Abnahme der Sternzahlen von Gruppe I bis IV in einer ganz bestimmten Gesetzmäßigkeit

¹⁾ A. Kopff, a. a. O., Sp. 329.

²⁾ H. Shapley, Color-indices of stars in the galactic clouds. Mt. Wilson Contr. Nr. 138 u. Ap. J. 46, 64, 1917.

³⁾ A. Kopff, a. a. O., Sp. 332.

erfolgt. In Tabelle 1 steht bei jeder folgenden Gruppe dieselbe Sternzahl, wenn man von derjenigen für $< 10,00$ Mg. absieht, um eine Zeile tiefer. Ist diese Gesetzmäßigkeit durch Absorption bedingt, so würde die räumliche Verteilung der Sterne innerhalb aller galaktischen Längen der Milchstraßenzone eine im ganzen gleichmäßige sein müssen. Als die im wesentlichen bestimmende Ursache der wechselnden scheinbaren Sterndichte (im Vergleich zu den Feldern der Gruppe I) wäre eine absorbierende Schicht von örtlich verschiedenem Wirkungsgrad anzusehen. Ihre Tiefenausdehnung kann nur gering sein, da sonst die jeweils eine Zeile tiefer rückenden Sternzahlen mit abnehmender Helligkeit ein Abnehmen zeigen müßten. Die Schicht müßte in solcher Entfernung liegen, daß sie die Sterne bis zur 10. Größe noch zum großen Teil unbeeinflusst läßt. Man kommt dadurch bei plausibeln Annahmen über Dichte und Häufigkeitsfunktion auf eine Entfernung von 300 bis 500 parsec.

Die Sternzahlen der Gruppen IV und V stimmen bis 13. Größe Zeile für Zeile überein; erst von da ab bleiben die Sternzahlen von V zum Teil erheblich hinter IV zurück. Ob man es hier mit absorbierender Materie in größerer Entfernung zu tun hat oder ob die Sterndichte an sich geringer ist, kann nicht entschieden werden.

Auf jeden Fall sprechen die Sternzahlen der Selected Areas für das Vorhandensein verhältnismäßig naher absorbierender Wolken, welche sich über sehr ausgedehnte Teile der Milchstraße erstrecken, und welche für die nördliche Milchstraße die stärkste Wirkung nördlich des Taurus, die schwächste Wirkung im Cygnus besitzen. Ein solches Verhalten läßt sich nach den Untersuchungen von A. Pannekoek¹⁾ auch bereits bei den Sternen bis zur 11. Größe erkennen.

Hervorzuheben ist noch, daß die Sternzahlen Gron. 27, Tab. IV mit Gruppe III in Tabelle 1 nahe übereinstimmen. Das würde aber heißen, daß bereits die Zahlen des typischen Systems durch eine stärkere Absorption beeinflusst sind. Hierdurch findet sich allem Anschein nach auch eine mögliche Erklärung für die durch H. v. Seeliger²⁾ nachgewiesene Unstetigkeit in den Sternzahlen des typischen Systems (zunächst für die Milchstraße). Diese Unstetigkeit tritt für den Milchstraßengürtel bei den Sternen 10. Größe ein. Es ist nicht notwendig, sie durch eine scharfe Begrenzung des typischen Systems

¹⁾ A. Pannekoek, On the distribution of the stars of the 11th magnitude. Monthl. Not. Roy. Astron. Soc. **79**, 333, 1919.

²⁾ H. Seeliger, Bemerkungen zum Aufsatz des Herrn van Rhijn in Astron. Nachr. Nr. 5091. Astron. Nachr. **214**, 145, 1921.

zu begründen, sie kann vielmehr durch die Einwirkung ausgedehnter absorbierender Schichten im Weltall zustande kommen.

5. Jedoch sind bei schwächeren Größenklassen Anzeichen für eine äußere Begrenzung des Milchstraßengürtels vorhanden, wenigstens in dem durch die Sternabzählungen zurzeit erfaßten Bereich (d. h. nicht ganz bis zur Größe 16,0). Aus dem Vergleich der Abzählungsergebnisse mit den photometrischen Messungen bei Milchstraßenwolken wurde bereits früher geschlossen¹⁾, daß die Zahl der Sterne innerhalb gleicher scheinbarer Helligkeitsintervalle von einer gewissen Größenklasse an abnehmen muß. Die Sternwolke wäre in diesem Fall als die äußere Begrenzung des Sternsystems anzusehen. Für die Cygnuswolke war zufolge der photometrischen Messungen eine Umkehr der Sternzahlen etwa bei der Helligkeit 15,0 zu erwarten.

Diese Schlußfolgerung wird durch die Abzählungen der Selected Areas anscheinend bestätigt. Beschränkt man sich bei diesen auf diejenigen Größenklassen, für welche Vollständigkeit der Sternzahlen und Sicherheit der Größenangaben anzunehmen ist, so zeigen von den 32 behandelten Feldern nur 9 an der unteren Helligkeitsgrenze noch eine bestimmte Zunahme der Sternzahlen. Bei den übrigen Feldern nehmen die Sternzahlen in den letzten Intervallen wieder ab oder sind doch stationär. Bei Gruppe I (5 Felder) erfolgt eine Abnahme in 4 Fällen; ein Feld ist an der Grenze stationär. Die Umkehr liegt für die 3 Cygnusfelder bei 14,9 Mg. in Übereinstimmung mit dem früher vermuteten Wert. Für Gruppe II und III findet bei je zwei Feldern noch eine Zunahme statt; für Gruppe IV bei 5 Feldern. Die letzteren Felder liegen alle in Gebieten mit Absorption, bei denen die Umkehrstelle der Sternzahlen durch die Grenzhelligkeit nicht erreicht zu sein braucht. Die Abzählungen der Selected Areas weisen also auf eine Umkehr in der Anzahl der Sterne für gleiche Helligkeitsintervalle hin (im Durchschnitt bei 15,0 Mg.), die als Anzeichen einer Abgrenzung des durch Abzählungen gegenwärtig erreichbaren Sternsystems durch Milchstraßenwolken aufzufassen wäre.

Allerdings läßt sich aus den Angaben der Selected Areas nicht entscheiden, inwieweit für die allerschwächsten Sterne, die nach Helligkeit und Anzahl nicht sicher erfaßt sind, die Abnahme bestehen bleibt. Eine erneute Zunahme ist sehr wohl denkbar und anscheinend, bei einzelnen Feldern wenigstens, vorhanden. Aber diese Zunahme erfolgt durchaus nicht im Sinne der Gültigkeit der Kapteynschen Leuchtkraftkurve für die Sternwolken.

¹⁾ A. Kopff, a. a. O., Sp. 330.

6. Es ist natürlich von Interesse, das Verhalten der Sternzahlen außerhalb der Milchstraße mit dem in der Milchstraße zu vergleichen. Bei der größeren Gleichmäßigkeit der scheinbaren außer-galaktischen Sterndichte genügt es, Durchschnittswerte zu benutzen, wie sie aus Publicat. Groningen Nr. 27, Tab. 4 (S. 10) für die Selected Areas unmittelbar hergeleitet werden können. In Tabelle 2 sind die Sternzahlen pro Quadratgrad in analoger Weise wie in Tabelle 1 für halbe Größenintervalle und verschiedene galaktische Breiten angegeben.

Tabelle 2.

Sternzahlen der Selected Areas außerhalb der Milchstraße.

Photogr. Magnit.	25°	35°	45°	55°	65°	80°
< 10,00	6	4	4	3	3	3
10,00—10,49	4	3	2	3	1	1
10,50—10,99	5	8	4	2	3	2
11,00—11,49	12	7	6	4	5	4
11,50—11,99	15	10	8	7	6	5
12,00—12,49	21	13	10	6	8	7
12,50—12,99	28	16	13	13	9	11
13,00—13,49	35	25	18	13	14	12
13,50—13,99	53	41	28	21	18	15
14,00—14,49	95	53	42	32	24	22
14,50—14,99	136	70	56	43	34	28

Tabelle 2 zeigt zwischen den galaktischen Breiten 25° und 65° dieselbe Gesetzmäßigkeit wie Tabelle 1; es erscheinen hier mit wachsender galaktischer Breite dieselben Sternzahlen jeweils eine Zeile tiefer. Zwischen den Breiten 65° und 80° besteht ein geringerer Unterschied. Der Verlauf der Zahlen bei 25° Breite stimmt etwa mit Gruppe IV überein. Man könnte also auch außerhalb der Milchstraße eine mit wachsender galaktischer Breite fortschreitende Absorption bei einer für alle galaktischen Breiten gleichbleibenden räumlichen Sternverteilung annehmen. Ob freilich auch außerhalb des engeren Milchstraßengürtels Sternwolken vorhanden sind, darüber können die vorhandenen Beobachtungen nichts aussagen. Da hier im Gegensatz zu Tabelle 1 die Sterne < 10,00 Mg. eine Abnahme mit wachsender galaktischer Breite zeigen, so wäre die absorbierende Schicht näher als im Milchstraßengürtel anzunehmen. Damit übereinstimmend hat H. v. Seeliger die Grenzen des typischen Systems außerhalb der Milchstraße in kürzerer Entfernung als in der Milchstraße selbst gefunden.

7. Zusammenfassend ergibt sich also, daß die Abzählungen der Selected Areas mit der Annahme einer fast über den ganzen Himmel

ausgedehnten absorbierenden Materieschicht in guter Übereinstimmung stehen. Diese Schicht dürfte nur verhältnismäßig geringe Tiefe besitzen; sie wäre im Milchstraßengürtel von stark wechselnder, außerhalb desselben von mehr gleichmäßiger, nach den Milchstraßenpolen hin zunehmender (optischer) Dichte. Die Entfernung der absorbierenden Schicht von der Sonne wäre innerhalb der Milchstraße 300 bis 500 parsec; außerhalb jedoch geringer.

Wieweit man durch eine solche Annahme in Widerspruch mit anderen Beobachtungsergebnissen kommt, läßt sich im Augenblick nicht völlig übersehen. Die Eigenbewegungen schwacher Sterne, die eine Entscheidung geben könnten, sind meist noch unbekannt.

Das von H. Shapley festgelegte System der Kugelsternhaufen rückt beim Vorhandensein einer Absorption allerdings in sich zusammen. Doch bleiben dabei die für die Kugelsternhaufen gefundenen und für deren Entfernungsbestimmung benutzten Zusammenhänge photometrischer Natur bestehen. Die Annahme angenähert gleicher Durchmesser der Kugelsternhaufen läßt sich ebenfalls aufrecht erhalten, wenn man beachtet, daß infolge von Absorption die scheinbaren Durchmesser verringert werden. Nach den Untersuchungen Shapleys über den Farbenindex der Haufensterne müßte diese Absorption eine nicht-selektive sein; eine solche besteht auch, wie aus einer Untersuchung von M. Wolf¹⁾ hervorgeht, in der Milchstraße tatsächlich. Es kann sich also bei der absorbierenden Materie nur um Staubmassen handeln, deren einzelne Teilchen einen Durchmesser von über $0,1\mu$ besitzen. Wieweit in einem solchen Fall noch mit einer Dispersion des Lichtes zu rechnen ist, bedarf besonderer Untersuchung.

Heidelberg-Königstuhl, Juli 1923.

¹⁾ M. Wolf, Über den dunklen Nebel NGC 6960. *Astron. Nachr.* **219**, 109, 1923.

Über polarisierte Phosphoreszenz.

Von **Antonio Carrelli** und **Peter Pringsheim** in Berlin.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 20. Juli 1923.)

Die von Weigert¹⁾ gemachte Entdeckung, daß das Fluoreszenzlicht von Farbstofflösungen unter Umständen einen sehr beträchtlichen Grad von Polarisation aufweisen kann, ist zunächst von Wawilow und Lewschin²⁾ angezweifelt, neuerdings aber, nach Veröffentlichung einer zweiten Mitteilung von Weigert³⁾ über diesen Gegenstand sowie einiger analoger Beobachtungen von G. C. Schmidt⁴⁾, auch von diesen Autoren bestätigt und in mancher Beziehung weitergeführt worden⁵⁾. Die meisten der von Wawilow und Lewschin mitgeteilten Beobachtungen waren mit genau denselben Resultaten auch von dem einen von uns⁶⁾ ausgeführt worden; diese Ergebnisse sollen, da sie teilweise durch etwas andere Methoden gewonnen wurden, an anderer Stelle noch veröffentlicht werden. Hier sei nur das Folgende angeführt: es konnte in sehr einfacher Weise gezeigt werden, daß auch die Intensität der Fluoreszenzstrahlung von Farbstoffen in zähen Lösungen, wenn sie mit polarisiertem Licht erregt wird, in derjenigen Beobachtungsrichtung ihr Maximum besitzt, die senkrecht auf dem elektrischen Vektor der erregenden Strahlung steht. Es ist dies ein Beweis dafür, daß wirklich die Fluoreszenzstrahlung selbst polarisiert ist und nicht etwa erst nachträglich durch stärkere Absorption des einen Lichtvektors in dem durch irgendwelche Ursachen anisotrop gewordenen Medium der andere Lichtvektor seine Vorzugsstellung erlangt.

Andererseits war gleich die große Bedeutung der Frage erkannt worden, inwieweit etwa auch im Nachleuchten phosphoreszierender Farbstoffe Vorzugsrichtungen des elektrischen Vektors erhalten bleiben, falls sie im erregenden Licht vorhanden waren. Die ersten Versuche in dieser Richtung wurden an verschiedenen Tiedeschen Borsäurephosphoren angestellt, die mit Uranin, Terephthalsäure oder α -Oxy-Naphtoesäure aktiviert waren, und zwar, wie schon gelegentlich berichtet wurde, mit negativem Erfolg⁷⁾. Die Beobachtungen wurden in der

¹⁾ Verh. d. D. Phys. Ges. **23**, 100, 1920.

²⁾ Phys. ZS. **23**, 173, 1922.

³⁾ Ebenda, S. 232.

⁴⁾ Ebenda, S. 234.

⁵⁾ ZS. f. Phys. **16**, 135, 1923.

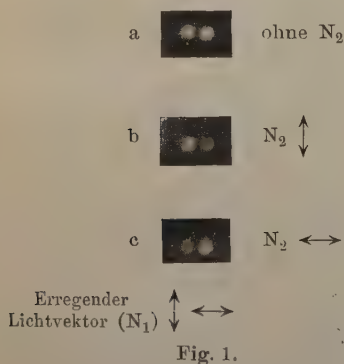
⁶⁾ A. Carrelli.

⁷⁾ P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz. 2. Aufl. Berlin, Springer. S. 121.

Weise ausgeführt, daß mit Hilfe einer Linse und eines Rochonprismas zwei dicht benachbarte senkrecht zueinander polarisierte Bilder eines kleinen mit Bogenlampenlicht beleuchteten Diaphragmas auf der Fläche des Phosphors entworfen wurden, die nach Abblenden der Primärstrahlung längere Zeit als zwei gleich hell leuchtende Punkte sichtbar blieben. Wäre das Phosphoreszenzlicht entsprechend der Natur der Primärlichtbündel ganz oder doch teilweise polarisiert, dann müßten die beiden Lichtflecke, durch ein Nicolsches Prisma hindurch betrachtet, ungleiche Helligkeit aufweisen und das Intensitätsverhältnis müßte bei Drehung des Nicols sich ändern. Eine derartige Erscheinung war auch nicht andeutungsweise zu erkennen.

Diese Versuche sind inzwischen von uns gemeinsam weitergeführt worden, und zwar wie nahelag, an gelatinösen Farbstofflösungen, da ja für diese vor allem von Weigert starke Polarisation des Fluoreszenzlichtes aufgefunden worden war, während sie andererseits bekanntermaßen phosphoroskopisch wahrnehmbares Nachleuchten aufweisen. Als Versuchsobjekt diente zunächst ein dünnes Gelatineplättchen von etwa 0,3 mm Dicke, das mit Eosin hellrot angefärbt war; es zeigte im Licht der Bogenlampe kräftige gelbliche Fluoreszenz und, in ein Bequerelsches Phosphoroskop eingesetzt, deutliche Phosphoreszenz derselben Farbe.

Wurden in der oben beschriebenen Weise mit Hilfe des Rochonprismas zwei Lichtflecken auf das im Innern des rotierenden Phosphorokops befestigte Gelatineplättchen entworfen, so änderten diese nunmehr bei Drehung des vor dem Auge des Beobachters befindlichen Nicols deutlich ihre relative Helligkeit, während sie bei direktem Anvisieren ohne Nicol gleich hell erschienen. Dies Phänomen ließ sich ohne Schwierigkeit photographieren; die Richtung der Pfeile oberhalb der Lichtflecken in Fig. 1 gibt die Lage des elektrischen



Vektors im erregenden Licht an. Fig. 1a zeigt eine Aufnahme ohne Nicol: beide Flecken gleich hell, Fig. 1b mit dem Nicol vor der Kamera derartig orientiert, daß der elektrische Vektor des durchgelassenen Lichtes vertikal, Fig. 1c so, daß der elektrische Vektor horizontal stand. Obwohl die Helligkeitsunterschiede sehr deutlich hervortreten, sind für die quantitative Messung des Polarisationsgrades doch Beobachtungen mit Savartscher Platte und kompensierendem Glasplattensatz vorteil-

hafter. Das Rochonprisma im Wege der erregenden Strahlen wurde daher jetzt durch ein gewöhnliches Nicolsches Prisma N_1 ersetzt und die ganze Öffnung des Phosphoroskops gleichmäßig beleuchtet; die Beobachtung erfolgte durch eine Savartsche Platte und ein zweites Nicol N_2 hindurch. Bei richtiger Einstellung der letzteren erschienen deutlich auf dem hellen Hintergrund der phosphoreszierenden Gelatine die dunkeln Interferenzstreifen, die sofort verschwanden, wenn N_1 aus dem Gang des Primärlichtes entfernt, also die Phosphoreszenz mit natürlichem Lichte erregt wurde; selbstverständlich überzeugten wir uns, daß, wenn das Phosphoroskop leer war, überhaupt kein Licht zum Auge des Beobachters gelangte. Ein Satz von vier planparallelen Glasplatten, um eine vertikale Achse drehbar, befand sich zwischen Phosphoroskop und Savartscher Platte; durch Drehung um einen entsprechenden Winkel φ , der an einem Teilkreis abgelesen wurde, konnten die bei polarisierter Erregung auftretenden Streifen zum Verschwinden gebracht werden. Der aus dem Drehungswinkel φ berechnete Polarisationsgrad ergab sich zu rund 21 Proz. Das Phosphoroskop wurde im allgemeinen mit einem Motor betrieben, wobei die Zahl der Belichtungen pro Sekunde 200 betrug, bei einer jedesmaligen Belichtungszeit von $\frac{1}{800}$ Sek., die von der gleich lange währenden Beobachtungszeit durch ein Zeitintervall von $\frac{1}{400}$ Sek. getrennt war. Eine Erhöhung der Tourenzahl auf das Zwei- bis Dreifache, d. h. also eine entsprechende Abkürzung des Intervalles zwischen Erregung und Beobachtung änderte am Polarisationsgrad nichts Merkliches. Doch auch mit dem von Weigert für die gleiche Substanz angegebenen Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes während der Erregung (22 Proz.) ist der von uns für die Phosphoreszenz angegebene Wert in guter Übereinstimmung. Um die Zuverlässigkeit dieser Übereinstimmung zu kontrollieren, wurden die Weigertschen Messungen an unserem Präparat auch für die Fluoreszenz wiederholt. Zu diesem Zweck wurde das Phosphoroskop aus der im übrigen ganz unverändert bleibenden Versuchsanordnung entfernt, und statt seiner zwischen erregende Lichtquelle und Gelatine einerseits, zwischen diese und das Auge andererseits gut kompensierte Farbfilter eingeschaltet, so daß wieder bei Abwesenheit der fluoreszierenden Substanz das Gesichtsfeld ganz dunkel blieb. Auch jetzt erschienen bei polarisierter Erregung die Interferenzstreifen, und die Winkelstellung des Plattensatzes, bei dem sie verschwanden, war innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit den vorher bei der Beobachtung mit dem Polarisoskop gefundenen.

Es wurde nunmehr mit der verbesserten Versuchsanordnung — Beobachtung in der Achse des einfallenden erregenden Lichtes

mit Polariskop oder kompensierten Farbfiltern — die Untersuchung an dem sehr lichtstarken Tiedeschen Borsäure-Uraninphosphor wiederholt und dabei das früher erhaltene Ergebnis durchaus bestätigt: bei polarisierter Erregung war weder in der Phosphoreszenz noch in der Fluoreszenz ein meßbarer Grad von Polarisation nachzuweisen: Interferenzstreifen traten erst bei Schiefstellung des Glasplattensatzes auf und verschwanden wieder, wenn das Licht die Glasplatten senkrecht durchsetzte.

Es ergibt sich somit — falls die beiden bisher untersuchten Beispiele als typisch zu gelten haben —, daß wenn bei polarisierter Erregung die Fluoreszenz nicht polarisiert ist, dies auch nicht für die Phosphoreszenz der Fall ist, daß aber umgekehrt, wenn Polarisation der Lumineszenzemission, verursacht durch Polarisation des erregenden Lichtes, überhaupt auftritt, sie für die momentan verlaufenden und für die langsamer abklingenden Prozesse, für die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz den gleichen Grad besitzt. Natürlich ist man immer nur imstande, gewisse Mittelwerte zu messen. Beobachtet man bei fortdauernder Erregung die Fluoreszenz, so gelangt immer auch neben dem Licht von momentan abklingenden Emissionsakten solches ans Auge, dessen Erregung zu einer früheren Zeit — es handelt sich bei der nachleuchtenden Gelatine immer nur um einige Hundertstel Sekunden — erfolgte. Andererseits erstreckt sich bei Verwendung des Phosphoroskops sowohl Belichtung als Beobachtung über einen endlichen Zeitraum, die beide durch ein weiteres Zeitintervall voneinander getrennt sind. Bei der Dimensionierung unseres Phosphoroskops und der in der Regel von uns verwandten Tourenzahl, betrug Belichtungs- und Beobachtungszeit je $\frac{1}{800}$ Sek., das trennende Intervall zwischen beiden $\frac{1}{400}$ Sek., und die letztere ist also die Zeit, die mindestens zwischen Erregung und Emission verflossen war, während der Mittelwert für diese Periode etwas größer anzunehmen ist; genaueres hierüber ließe sich nur angeben, wenn exakte Messungen über die Abklingungskurve der Eosingelatine vorlägen. Immerhin aber müßte, wenn die langsam abklingenden Zentren in bezug auf die Polarisation des ausgestrahlten Lichtes sich wesentlich anders verhielten als die momentan abklingenden, das in unseren Messungen bereits deutlich zum Ausdruck kommen. Denn es muß im Auge behalten werden, daß ein Intervall von $\frac{1}{400}$ Sek. für optische Prozesse bereits einen sehr langen Zeitraum bedeutet. So kommen wir also zu dem Schluß, daß wenn eine leuchtfähige Substanz infolge der Erregung mit polarisiertem Lichte ihrerseits eine gewisse Vorzugsrichtung mitgeteilt erhält, sie diese bis zum Augenblick der Emission

beibehält, gleichviel ob dieselbe sofort oder erst nach längerer Zeit erfolgt.

Was den Unterschied in dem Verhalten der Gelatinelösung und der Borsäurephosphore anbetrifft, so muß die Vermutung, daß es sich das eine Mal um eine unterkühlte Flüssigkeit, das andere Mal um einen Kristall handelt, zurückgewiesen werden, da die Herren Tiede und Schleede, wie sie die Freundlichkeit hatten mir mündlich mitzuteilen, einwandfrei festgestellt haben, daß auch die Borsäurephosphore glasartigen Charakter besitzen. Dagegen ist zu berücksichtigen, daß, während die gelatinösen Lösungen einfach die sonst als Fluoreszenz flüssigen Lösungen zu beobachtenden Emissionsspektren sozusagen „einfrieren“, d. h. in Phosphoreszenz überführen, in den Borsäurephosphoren ganz neuartige Banden auftreten, daß es sich also hier um wesentlich andere Vorgänge handeln muß. Im übrigen sind Untersuchungen über den Einfluß anderer Lösungsmittel auf den Effekt bereits im Gange.

Zusammenfassung.

1. Die Phosphoreszenzstrahlung einer festen Lösung von Eosin in Gelatine ist, wenn sie durch linear polarisiertes Licht erregt wird, partiell polarisiert.

2. Der Polarisationsgrad von etwa 21 Proz. ist praktisch unabhängig von der Zeit, die zwischen Erregungs- und Beobachtungsmoment liegt, und ist für die Phosphoreszenz ebenso groß wie für die Fluoreszenz.

3. Für Tiedesche Borsäurephosphore ist auch bei polarisierter Erregung sowohl die Fluoreszenz als die Phosphoreszenz nicht nachweisbar polarisiert.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1923.

Zur Struktur des Neonspektrums.

Von A. Landé in Tübingen.

(Eingegangen am 5. Juli 1923.)

Das von Paschen¹⁾ nach Vorarbeiten von Watson und Meissner analysierte Neonspektrum zeigt 4 s' -Termfolgen, 10 p -Termfolgen und 8 d -Term- nebst 4 s' -Termfolgen, deren Benennungen, „innere“ Quantenzahlen j und magnetische Aufspaltungsfaktoren g in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Die g -Werte der s - und p -Terme gründen sich²⁾ auf die experimentellen Ergebnisse von Lohmann, Takamine und Yamada, die g -Werte der d - und s' -Terme sind noch unbekannt.

Tabelle 1.

	L_1							L_2						
j	s_4	s_5						s_3	s_2			j		
g	1	2						0	1			g		
	$3/2$	$3/2$						$0/0$	1					
j	p_3	p_7	p_{10}	p_6	p_8	p_9				p_1	p_5	p_2	p_4	j
g	0	1	1	2	2	3				0	1	1	2	g
	$0/0$	$2/3$	1	$7/6$	$7/6$	$4/3$				$0/0$	1	$4/3$	$4/3$	
j	d_6	d_5	d_2	d_3	d_1''	d_4	d_1'	d_4'	s_1'	s_1''	s_1'''	s_1''''	j	
	0	1	1	2	2	3	3	4	1	2	2	3		

Die Terme zerfallen in zwei Gruppen, von denen die eine der Ritzschen Formel genügt, die andere erst dann, wenn man die Wellenzahl 780 cm^{-1} hinzuaddiert. Nach Grotrian³⁾ gibt $\Delta\nu = 780 \text{ cm}^{-1}$ die Extrapolation des L -Dubletts der Röntgenspektren für $Z=10$ (Neon), so daß die in Tabelle 1 links zusammengestellten Terme dem Röntgenterm L_1 , die anderen L_2 zugeordnet sind.

Es scheint nun, daß diese Neonterme den Anfang eines Quintett-systems, zweier Triplettssysteme und eines Singulett-systems bilden, da sie in folgender Tabelle 2 mit ihren j -Werten unterzubringen sind, und zwar L_1 für sich und L_2 für sich (die b -Terme sind nicht analysiert). Fraglich bleibt aber die Einzelzuordnung der Terme von Tabelle 1 zu den Stellen der Tabelle 2, z. B. ob p_5 zum Triplett- und p_2 zum Singulett-system L_2 gehört oder umgekehrt.

¹⁾ F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 405, 1919; **63**, 201, 1920.

²⁾ A. Landé, Phys. ZS. **22**, 417, 1921.

³⁾ W. Grotrian, ZS. f. Phys. **8**, 116, 1922.

Tabelle 2.

	Quintett					Triplett			Triplett			Singulett		
s														s
p		1	2	3		0	1	2	0	1	2	0	1	p
d	0	1	2	3	4		1	2	3	1	2		2	d
(b)		1	2	3	4	5		2	3	4			3	(b)
	L_1											L_2		

In der Zuordnungstabelle 3 ist daher möglicherweise die Stellung der dort eingeklammerten Terme zu vertauschen, nämlich p_{10} mit p_7 , p_6 mit p_3 , p_2 mit p_5 . Dasselbe gilt für die zugehörigen g -Werte dieser Terme, soweit sie in Tabelle 3 eingeklammert sind.

Tabelle 3.

	Quintett			Triplett			Triplett			Singulett	
Terme	(p_7)	s_5 (p_6)	p_9	p_3	s_4 (p_{10})	(p_8)	p_1	s_2 (p_2)	p_4	s_3 (p_5)	
g	$(2/3)$	$3/2$ $7/6$	$4/3$	$0/0$	$3/2$ (1)	$7/6$	$0/0$	1 $(4/3)$	$4/3$	$0/0$	(1)
j	1	2	3	0	1	2	0	1	2	0	1
	L_1						L_2				

Auch ohne daß diese Sonderzuordnung im einzelnen mit Sicherheit gelingt, erkennt man doch, daß die magnetischen Aufspaltungsfaktoren g hier gänzlich andere sind, als bei der Klasse von Multipletts, welche Verfasser kürzlich nach Struktur, Intervallbeziehungen und Zeemaneffekt zusammenfassend behandelte¹⁾. Welchen formalen Gesetzen diese neuen g -Werte genügen, kann wohl erst nach einer eingehenden magnetischen Untersuchung der d - und s' -Terme des Neons sichergestellt werden, wobei vielleicht auch die obigen g -Werte eine Nachprüfung verdienen. Denn es ist keineswegs sicher, ob sich ihre Darstellung durch so kleine Rungesche Nenner aufrecht erhalten lassen wird.

Charakteristisch für jene frühere Multiplettklasse war, daß der gesamte Drehimpuls (j) des Atoms außer vom n_k -Leuchtelektron nur von Rumpfelektronen des Drehimpulses $k = 1$ geliefert wurde (abgeschlossene Schalen geben keinen Beitrag zum Drehimpuls des Atoms). In einigen, wenn nicht sogar in allen optischen Termzuständen des Neons dagegen ist anzunehmen, daß das Leuchtelektron aus der 2_2 -Schale herausgehoben ist, während die zurückbleibenden drei

¹⁾ A. Landé, ZS. f. Phys. 15, 189, 1923.

Elektronen $k = 2$ jetzt zum Rumpfpuls beitragen. Traten nun früher die einquantigen Rumpfelektronen in anomaler Weise mit doppelter magnetischer Energie in Erscheinung [vgl. die g -Formel (21') l. c.], so werden jetzt die höherquantigen Rumpfelektronen dem Atom wesentlich andere anomale magnetische Eigenschaften verleihen. Diese Überlegung gab mit den Anlaß zu einer Untersuchung der Zeemaneffekte im Pb-Bogenspektrum durch Herrn Back; denn das zu vorletzt gebundene Elektron im Blei ($Z=82$) hat den Impuls $k = 2$, da der Grundterm des Thalliumspektrums ($Z = 81$) ein p_2 -Term ist¹⁾. In der Tat zeigen die bisherigen Ergebnisse von Back lauter neue g -Werte. Daß auch abgesehen von ihrem Zeemaneffekt die Multipletts bei Ne, Pb usw. von anderer Art als die früher behandelten sind, geht auch aus dem Versagen der einfachen Intervallproportionen hervor: Beim Neon z. B. (Tabelle 3) folgen die Termwellenzahlen innerhalb jedes Multipletts scheinbar regellos aufeinander.

Aus Tabelle 3 scheint hervorzugehen, daß beim Neon nicht nur die L_1 -Terme, sondern auch die L_2 -Terme durch Heraushebung des Leuchtelektrons aus der 2_2 -Schale entstehen. Denn würde das L_2 -Triplettsystem eine zerstörte 2_1 -Schale im Rumpf besitzen, so sollte seine magnetische Aufspaltung die des gewöhnlichen Triplettsystems wie beim Si-Spektrum²⁾ sein. Wir sehen so in den Zeemaneffekten des Neons eine Stütze für die vom Verfasser vertretene Auffassung über die Natur der Röntgentermzustände, nach der u. a. sowohl L_1 wie L_2 (L_{III} wie L_{II}) durch Zerstörung der 2_2 -Schale, und nur L_3 (L_I) durch Zerstörung der 2_1 -Schale zustande kommt, was auf Grund der Auswahlregeln und Struktur der Röntgenterme zu fordern war, obwohl die Intervallbeziehungen dem Anschein nach ebensoviel für wie gegen diese Auffassung sprechen.

¹⁾ W. Grotrian, ZS. 12, 218, 1922.

²⁾ F. Paschen und E. Back, Ann. d. Phys. 40, 936, 1913.

Über die elektrische Leitfähigkeit fester Dielektrika bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen.

Von **L. Grebe** in Bonn.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juli 1923.)

I. Untersuchungen an Schwefel. Bei Versuchen mit kleinen Ionisationskammern zur Messung der Intensität von Röntgenstrahlen zeigte es sich, daß der zur Isolierung benutzte Schwefel bei der Bestrahlung auch seinerseits einen erheblichen Grad von Leitfähigkeit erhielt, wenn die Bestrahlung einsetzte. Für die praktische Ionisationsmessung mit derartigen schwefelisierten Ionisationskammern ergab sich daraus die Notwendigkeit, den Raum, der die Schwefelisolierung führte, durch einen besonderen Bleischutz vor der Strahlenwirkung zu sichern, wenn richtige Resultate für die Ionisationswirkung der Röntgenstrahlung in der Kammer erhalten werden sollten.

Die dem Schwefel bei einer solchen Bestrahlung erteilte Leitfähigkeit wurde nun besonders untersucht, und es sollen im folgenden einige Resultate dieser Beobachtungen mitgeteilt werden.

Leitfähigkeitsänderungen fester Körper bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen sind mehrfach festgestellt worden. Gleich nach der Entdeckung der Strahlen haben J. J. Thomson und McClelland¹⁾ derartige Beobachtungen gemacht, und später haben P. Curie²⁾, H. Becquerel³⁾, A. Becker⁴⁾, A. Joffé⁵⁾ u. A. feste und flüssige Dielektrika teils mit Röntgen-, teils mit Radiumstrahlen bestrahlt, und im allgemeinen eine geringe Zunahme der Leitfähigkeit gefunden. An Kristallen, insbesondere in Steinsalz hat Röntgen⁶⁾ in seiner letzten großen Arbeit die Leitfähigkeitszunahme bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen untersucht. Schließlich käme hier eine Reihe von Untersuchungen über die Leitfähigkeitsänderungen des Selens in Betracht, auf die jedoch nicht weiter eingegangen werden soll.

In diesen Zusammenhang gehören auch die Versuche über Änderung der Leitfähigkeit bei Lichtbestrahlung, die schon mehrfach mitgeteilt worden sind. Vor anderen sind hier Arbeiten von Goldmann und

¹⁾ Proc. Cambr. Philos. Soc. **9**, 15, 1896.

²⁾ C. R. **134**, 420, 1902.

³⁾ Ebenda **136**, 1173, 1903.

⁴⁾ Ann. d. Phys. **12**, 124, 1903.

⁵⁾ Ebenda **20**, 946, 1906.

⁶⁾ Ebenda **64**, 1, 1921.

Kalendyk¹⁾ über Beobachtungen an Schwefel und vor allem von Gudden und Pohl²⁾ an verschiedenen Kristallen zu nennen, von denen insbesondere die letzteren eine weitgehende Aufklärung der hier vorliegenden Erscheinungen gebracht haben. Die letztgenannten Verfasser deuten, und zwar überzeugender als ihre Vorgänger, die ähnliche Deutung versuchten, die Leitfähigkeit als inneren lichtelektrischen Effekt, wenigstens soweit der durch die Bestrahlung primär ausgelöste Effekt in Betracht kommt. Wir werden sehen, daß ähnliche Verhältnisse hier wahrscheinlich vorliegen.

Die Versuchsanordnung war die folgende:

Auf ein vollständig in Bleiblech eingepacktes Wulfsches Zweifadenelektrometer wurde eine Zelle aufgesetzt, die aus einem Aluminiumkästchen von 4:4:1 cm Innenmaß bestand, und die in der Mitte eine plattenförmige Elektrode von 3×3 cm Fläche enthielt. Diese letztere war mit dem empfindlichen System des Elektrometers durch einen Aluminiumdraht verbunden, der zentral durch ein Bleirohr geführt war. Der ganze Hohlraum der so gebauten Zelle war mit Schwefel ausgegossen, welcher auch die Bleiröhre ausfüllte. Senkrecht zur Quadratfläche der Zelle fielen die Röntgenstrahlen ein. Diese wurden von einer Lilienfeldröhre geliefert, die mit einem Radiosilex-Apparat der Firma Koch und Sterzel in Dresden betrieben wurde. Die Strahlung dieser Röhre war bei bestimmter Kilovoltzahl der sekundären Spannung und bestimmter Milliamperezahl der sekundären Stromstärke, wie sich aus Luftionisationsmessungen ergab, vollkommen konstant und konnte immer reproduziert werden. Die Röntgenstrahlen traten aus einem Fenster einer 4 mm starken Bleiwand aus. Das Elektrometer wurde durch den positiven oder negativen Außenleiter des städtischen Dreileiternetzes aufgeladen, das Gehäuse, und damit auch die äußere Wand der Zelle war geerdet. Bei Bestrahlung der Zelle zeigte das mit der Stoppuhr gemessene Zusammenfallen der Elektrometerfäden die Leitfähigkeit der Zelle an. Ohne Bestrahlung war die Leitfähigkeit kleiner als $10^{-17} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Wie bei den Lichtversuchen von Gudden und Pohl zeigte sich, daß bei geringen Intensitäten und kurzen Belichtungszeiten die Leitfähigkeit momentan einsetzte und einen bestimmten stets reproduzierbaren Wert hatte. So wurden an verschiedenen Tagen die in Tabelle 1

¹⁾ Ann. d. Phys. **36**, 589, 1911.

²⁾ ZS. f. Phys. **2**, 181, 1920; ebenda **8**, 361; ebenda **3**, 123, 1920; ebenda **4**, 206, 1921; ebenda **5**, 176, 1921; ebenda **5**, 387, 1921; ebenda **6**, 248, 1921; ebenda **7**, 65, 1921.

angegebenen Werte für die Abfallzeiten von fünf Skalenteilen des Elektrometers erhalten:

Tabelle 1. Ablaufszeiten in Sekunden

Volt	I	II	III
204	8,4	8,6	8,4
182	10,4	10,4	10,0
158	12,8	13,0	12,5

Die Zahlen beziehen sich auf eine Entfernung Fokus der Röhre-Kammer von 50 cm bei 50 Kilovolt und 8 Milliampere Belastung, sowie Filterung durch $\frac{1}{2}$ mm Zink.

Die Abweichungen liegen durchaus in den Grenzen der infolge von kleinen Stromschwankungen unvermeidlichen Inkonstanz der primären Strahlung. Nach kurzen Bestrahlungen sank auch die Leitfähigkeit nach Aufhören der Strahlung fast momentan wieder ab. Bei längerer und stärkerer Bestrahlung stieg dagegen die Leitfähigkeit zuerst an, um dann wieder abzunehmen, und zeigte außerdem eine erhebliche Nachwirkung nach Aufhören der Strahleneinwirkung.

Vergleicht man die Anfangswerte des Stromes bei verschiedenen Spannungen, so zeigt sich, daß das Anwachsen des Stromes mit der Spannung ungefähr linear erfolgt. Es ist aber zu bemerken, daß die Extrapolation auf die Spannung 0 für die kleineren Spannungen ein langsames Anwachsen der Stromstärke mit der Spannung ergibt entsprechend dem Verhalten, das Isolatoren auch sonst zeigen. Allerdings tritt meist der lineare Anstieg erst bei wesentlich höheren Spannungen ein. Jedenfalls ist bei den hier verwendeten Spannungen von dem Eintreten eines Sättigungswertes noch nichts wahrzunehmen. Die Abhängigkeit des Zellenstromes von der Spannung zeigt die folgende Tabelle 2, in der die Elektrometerablaufzeiten in Stromstärken umgerechnet sind.

Die daraus berechnete Leitfähigkeit ergibt sich zu $1,2 \cdot 10^{-15}$ Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$, für diese Strahlung also der Größenordnung nach 100mal so groß als die Dunkelleitfähigkeit.

Tabelle 2.

Volt	204	182	158	136	113	91	69
Ampere 10^{12} . . .	10,7	9,1	7,5	6,0	4,4	3,0	1,7

In Fig. 1 ist diese Abhängigkeit graphisch dargestellt. Man sieht, daß die Abhängigkeit, wie schon oben erwähnt wurde, linear ist. Die

hier angegebenen Werte beziehen sich wieder auf die gleichen Daten der Röntgenstrahlung wie in Tabelle 1.

Es wurde ferner die Leitfähigkeit als Funktion der Intensität der auffallenden Strahlung untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Anfangswerte der Leitfähigkeit der Intensität proportional sind. Die Versuche wurden so angestellt, daß die Entfernung der Zelle vom Röhrenfokus geändert wurde. Da der Brennfleck auf der Antikathode fast punktförmig ist, kann für die Intensität einfach das Quadratgesetz angewendet werden. Tabelle 3 und Fig. 2 geben die Resultate.

Tabelle 3.

Intensität	1	1,44	1,96	2,55	3,23	4,00
Stromstärke . . .	7,8	11,4	14,5	19,0	23,5	30,0

Die Proportionalität ist innerhalb der durch die unvermeidliche geringe Inkonzanz der Strahlung verursachten Fehlergrenze deutlich vorhanden.

Es erhebt sich weiter die Frage, wie die Leitfähigkeit mit der Härte der verwendeten Röntgenstrahlung variiert. Zur Untersuchung dieser Abhängigkeit wurde die Röntgenröhre mit verschiedenen

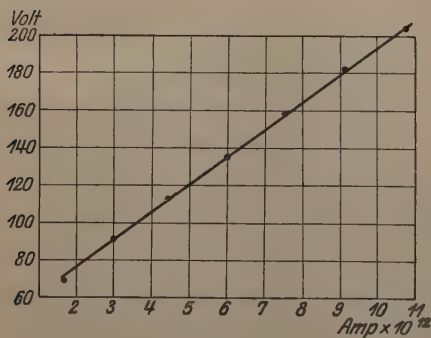


Fig. 1.

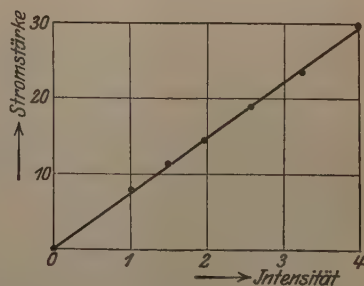


Fig. 2.

Spannungen betrieben, und die Intensität der erzeugten Röntgenstrahlung einmal luftelektrisch gemessen, anderseits die Leitfähigkeit derselben Strahlung in Schwefel bestimmt. Die luftelektrische Intensität wurde in einem Elektroskop der Veifawerke nach Dessauer gemessen, dessen Ionisationskammer hinreichend groß ist, um die Mehrzahl der durch die Röntgenstrahlung primär erzeugten Elektronen zur Ab-

sorption zu bringen, und damit zur Ionenbildung nutzbar zu machen. Die Resultate ergeben sich aus Tabelle 4.

Tabelle 4.

Röhrenspannung kV	Milli- ampere	Filter mm Zn	Ablaufzeiten in der		Verhältnis
			Luftkammer Sek.	Schwefelkammer Sek.	
50	8	$\frac{1}{2}$	17,5	9,2	1,9
60	8	$\frac{1}{2}$	7,6	3,8	2,0
70	8	1	8,0	4,1	1,95
80	4	1	5,6	2,9	1,9
90	2	1	5,2	2,7	1,9

In der Tabelle gibt die erste Kolumne die sekundären Effektivspannungen, an der Röhre aus dem Übersetzungsverhältnis des Transformators und der Primärspannung berechnet. Die zweite Kolumne gibt die Röhrenstromstärke in Milliampere, die dritte die verwendeten Filter für die Röntgenstrahlung. Die vierte und fünfte geben die Ablaufzeiten des Dessauer-Elektroskops mit Luftkammer bzw. des Wulf-Elektrometers mit Schwefelkammer bei diesen verschiedenen Strahlungen. Die letzte Kolumne gibt schließlich das Verhältnis dieser Ablaufzeiten.

Man sieht, daß dieses Verhältnis innerhalb der Versuchsfehler für alle Strahlungen konstant ist. Da die Strahlenabsorptionen in Luft und in Schwefel bei Wellenlängen unterhalb der *K*-Strahlung, wie sie hier vorliegen, proportional verlaufen, so bedeutet diese Konstanz des Verhältnisses aus Zellenstrom und Ionisationsstrom, daß für gleiche absorbierte Strahlenmengen in Luft und in Schwefel das Verhältnis der erzeugten und zur Stromleitung benutzten Elektrizitätsträger konstant ist. Da die Luftionisation als durch primär angelöste Elektronen verursacht vorgestellt wird, so liegt der Schluß nahe, daß auch diese Leitfähigkeit durch primär erzeugte Elektronen hervorgerufen wird, daß also ein innerer lichtelektrischer Effekt die Ursache der Leitfähigkeit ist.

Es erschien weiter von Interesse, den Schwefel außer in der gewöhnlichen rhombischen Form auch in der ebenfalls stabilen monoklinen Modifikation zu untersuchen. Diese Modifikation ist stabil bei Temperaturen über 95,4°, und die bei gewöhnlichen Temperaturen stabile rhombische Modifikation wandelt sich oberhalb 95,4° in die monokline um. Es wurde deshalb eine Schwefelkammer gebaut, die mit einem Heizmantel umgeben war, in den Wasserdampf eingeleitet werden konnte. Die wieder aus Aluminium hergestellte

Kammer war diesmal zylindrisch, und die mit dem Elektrometer verbundene Innenelektrode war ein in der Zylinderachse verlaufender Aluminiumdraht. Bei gewöhnlicher Temperatur isolierte die Zelle innerhalb der Empfindlichkeit des Elektrometers merklich vollständig. Eine Bestrahlung aus 50 cm Entfernung mit einer Strahlung, die bei 60 Kilovolt und 8 Milliampere im sekundären Stromkreis durch 3 mm Aluminium gefiltert war, lieferte Ablaufszeiten bei 189 Volt angelegter Spannung von 15 Sekunden.

Die gute Isolierfähigkeit der Zelle blieb bei Erwärmung zunächst bestehen und nahm nur in sehr geringem Maße ab, bis die Temperatur des Umwandlungspunktes erreicht war. Dann aber wurde die Isolierfähigkeit erheblich schlechter und nach einiger Zeit trat eine konstante Leitfähigkeit ein (Tabelle 5).

Tabelle 5. Spannung 189 Volt, Temperatur 100°.

Ablaufzeiten: 40, 29, 26, 26, 23,5, 23,4, 22,5, 22,8, 22,2 Sek.

Beim Umpolen der Spannung ergaben sich zunächst kürzere Ablaufszeiten, die auf Rückstandsladungen schließen lassen, allmählich trat aber dann derselbe Wert wie oben ein.

Nach Eintreten der konstanten Leitfähigkeit wurde dann die Zelle mit derselben Strahlung wie früher bestrahlt, wobei sich eine Ablaufszeit von 5 Sekunden nach Abzug der Dunkelleitfähigkeit, also als reine Bestrahlungsleitfähigkeit ergab. Man sieht, daß die Leitfähigkeit hier etwa dreimal so groß ist wie beim rhombischen Schwefel, obwohl die Absorptionsverhältnisse nicht wesentlich verändert sind. Die Zahl oder die Beweglichkeit der Träger muß also gegenüber dem rhombischen Schwefel wesentlich verändert sein.

Leitfähigkeitsuntersuchungen an anderen Isolatoren sind im Gange und sollen in einer weiteren Arbeit mitgeteilt werden.

Herrn Dr. Zwetsch bin ich für mannigfache Hilfeleistung bei den Versuchen zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung. Der Schwefel zeigt bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen eine erhebliche Zunahme seiner Leitfähigkeit. Die auftretende Stromstärke ist innerhalb des untersuchten Spannungsbereiches der Spannung proportional. Die Leitfähigkeit wächst proportional der Intensität der Bestrahlung. Die Leitfähigkeit ändert sich mit geänderter Strahlenhärte ebenso wie die Luftionisation. Der monokline Schwefel zeigt wesentlich größere Dunkelleitfähigkeit als der rhombische und auch die reine Bestrahlungsleitfähigkeit hat einen bedeutend größeren Wert als bei jenem.

Bonn, Röntgen-Institut der Universität, Juni 1923.

Über die Struktur des Pentaerythrits und eine graphische Auswertung von Schichtliniendiagrammen.

Von H. Mark und K. Weissenberg in Berlin-Dahlem.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.)

Mit sechs Abbildungen und einer Tafel. (Eingegangen am 13. Juli 1923.)

Bei Gitterbestimmungen mit Hilfe der Schichtlinienbeziehung¹⁾ empfiehlt es sich, von einem graphischen Verfahren Gebrauch zu machen, welches gestattet, in einfacher Weise jedes theoretische Diagramm zu konstruieren und mit dem experimentellen zu vergleichen, oder umgekehrt ein gegebenes Diagramm auszuwerten, also die Indizierung der einzelnen Punkte vorzunehmen und die quadratische Form daraus abzuleiten.

Die Vermessung der Interferenzen liefert für jeden Punkt zwei Zahlenangaben, welche seine Festlegung auf dem Film relativ zu einem gewählten Koordinatensystem gestatten. Als Koordinatenanfangspunkt dieses Systems wollen wir den Durchstoßpunkt des Primärstrahles wählen; die eine (vertikale) Achse sei durch den Schnitt des Films mit derjenigen Ebene gegeben, welche durch einfallenden Strahl und Drehachse bestimmt ist; die andere (horizontale) stehe auf ihr senkrecht. In bezug auf dieses Achsenkreuz kann nun am Film jeder Interferenzpunkt durch die Angabe zweier Längen festgelegt werden. Wir wollen die Abszissen mit a_{hkl} , die Ordinaten mit e_l bezeichnen. Die Durchmessung eines vorliegenden Diagramms ergibt also als experimentellen Befund zwei Reihen von Größen, nämlich:

$$a_{hkl} \begin{pmatrix} \text{für } h = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \infty \\ \text{„ } k = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \infty \\ \text{„ } l = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \infty \end{pmatrix}$$

und

$$e_l \text{ (für } l = 0, 1, 2 \dots \infty \text{).}$$

Um zu sehen, ob dieser Befund mit einer bestimmten für das vorliegende Gitter angenommenen quadratischen Form übereinstimmt,

$$4 \sin^2 \frac{\vartheta_{hkl}}{2} = f(a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*), \quad (1)$$

hat man die aus dem Experiment folgenden $\sin^2 \frac{\vartheta_{hkl}}{2}$ -Werte mit den aus Gleichung (1) sich ergebenden zu vergleichen. Hierzu müssen

¹⁾ Vgl. M. Polanyi und K. Weissenberg, ZS. f. Phys. 10, 41, 1922. H. Mark und K. Weissenberg, ebenda 16, 1, 1923.

wir aus den Parametern a_{hkl} und e_l die dazugehörigen $\sin^2 \frac{\vartheta_{hkl}}{2}$ Werte berechnen können, also $\sin^2 \frac{\vartheta_{hkl}}{2}$ als Funktion von den a_{hkl} und e_l kennen.

Es seien hier die diesbezüglichen Formeln zunächst für die Bildkugel¹⁾ (Einheitskugel um das Beugungszentrum) abgeleitet und dann

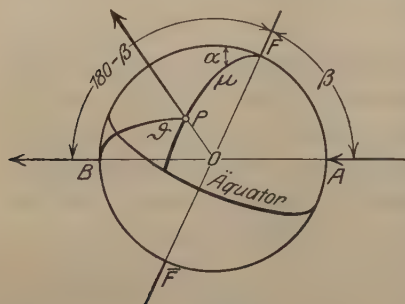


Fig. 1.

durch Zentralprojektion auf die Verhältnisse am Film übergegangen. Hierbei treten an Stelle der Koordinaten a_{hkl} und e_l des Punktes am einfachsten die Parameter des abgelenkten Strahles auf; dies sind die Winkel μ_l und α_{hkl} . Die Fig. 1 zeigt den geometrischen Zusammenhang der in Frage kommenden Größen auf der Bildkugel. Die Richtung $\overline{FF'}$ sei die Drehachse, AOB der

einfallende Strahl, OP der abgelenkte Strahl. Aus dem Dreieck BPF' folgt:

$$\cos \vartheta_{\langle hkl \rangle} = -\cos \mu \cos \beta + \sin \mu \sin \beta \cos \alpha. \quad (2)$$

Während die Formel (2) allgemein gilt, haben (3), (4) und (5) nur für Schichtliniendiagramme um eine rationale Richtung Geltung; der Index l bezieht sich hierbei auf diese Richtung. Berücksichtigt man die Schichtlinienbeziehung

$$l \lambda \varphi = \cos \mu_l + \cos \beta \quad (3)$$

und die quadratische Form

$$4 \sin^2 \frac{\vartheta_{\langle hkl \rangle}}{2} = 2 - 2 \cos \vartheta_{hkl} = l^2 \varphi_l^2 \lambda^2 + \lambda^2 \chi_{hkl}^2, \quad (4)$$

so erhält man

$$\lambda^2 \chi_{hkl}^2 = \sin^2 \mu_l + \sin^2 \beta - 2 \sin \mu_l \sin \beta \cos \alpha_{hkl}. \quad (5)$$

Diese Formel läßt eine einfache geometrische Deutung zu, indem sie mit dem Kosinussatz der ebenen Trigonometrie identisch ist. Es lassen sich nämlich $\lambda \chi$, $\sin \mu$ und $\sin \beta$ als die drei Seiten eines ebenen Dreiecks auffassen, wobei α der der Seite $\lambda \chi$ gegenüberliegende Winkel ist. Durch die Formeln (2) bis (5) ist der oben verlangte funktionelle Zusammenhang von $\sin^2 \frac{\vartheta_{hkl}}{2}$ mit den hier die Koordinaten vertretenden Größen α_{hkl} und μ_l gegeben.

¹⁾ Vgl. M. Polanyi und K. Weissenberg, l. c.

Um nun auf die tatsächlich vorliegenden Filmaufnahmen übergehen zu können, haben wir — der Durchführung der Zentralprojektion entsprechend — α_{hkl} und μ_l als Funktionen von a_{hkl} und e_l auszudrücken. Der in der Fig. 2 dargestellte geometrische Zusammenhang der Bildkugel mit dem der Drehachse koaxialen zylindrischen Film gestattet dies durch die folgenden Gleichungen. Die Richtung der Drehachse sei wiederum $F\bar{F}$, die des einfallenden und abgelenkten Strahls AOD und OPQ . D sei der Durchstoßpunkt des einfallenden Strahls durch den Film; Q der Durchstoßpunkt des abgelenkten; $r = SO$ der Radius der Kamera. Aus den Dreiecken SOD bzw. QLO folgt

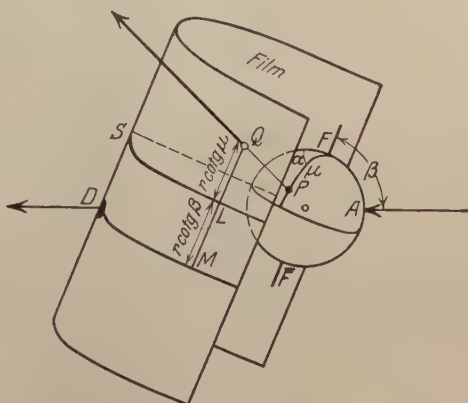


Fig. 2.

$$SD = r \cotg \beta \quad \text{und} \quad LQ = r \cotg \mu.$$

Daraus erhält man

$$QM = LM + LQ = SD + LQ = r(\cotg \mu + \cotg \beta) = e_l, \quad (6)$$

$$SL = DM = \alpha \frac{2r\pi}{360} = a_{hkl}. \quad (7)$$

Die Bedeutung dieser beiden letzten Formeln ist in der Fig. 3 anschaulich gemacht, welche den in die Ebene ausgebreiteten Film mit den Koordinaten eines eingezeichneten Interferenzpunktes Q darstellt¹⁾.

Der gesuchte Zusammenhang zwischen den Koordinaten a_{hkl} e_l eines Interferenzpunktes und dem dazugehörigen Wert von $\sin^2 \frac{\partial_{hkl}}{2}$ (Netzebenenabstand) ist durch die beiden Gleichungspaare (3) (6) und (5) (7) nunmehr gegeben und wir haben noch die diesen vier Gleichungen entsprechenden konstruktiven Wege anzugeben. Hierbei

¹⁾ Aus der Schichtlinienbeziehung

$$l \lambda \varphi = \cos \mu_l + \cos \beta$$

folgt für $l = 0$

$$\mu_0 = -\beta, \quad \text{somit} \quad r(\cotg \mu_0 + \cotg \beta) = 0,$$

d. h. die Schichtlinie S_0 (Zone der Drehachse) enthält stets den Durchstoßpunkt; der Äquator hingegen enthält bei schiefen Aufnahmen im allgemeinen keinen Interferenzpunkt.

projektion durchführen, d. h. die Werte für e_i gemäß (6) konstruieren. Zu diesem Zweck zeichnet man eine zur Ordinatenachse parallele Gerade $\overline{D_1 D_0 D_1 D_2 D_3}$ im Abstände r (Radius der benutzten Filmkamera) und verlängert die Radien bis zum Schnitt (D_0, D_1, D_1, \dots) mit dieser Geraden. Die Abschnitte $\overline{D_0 D_1}, \dots$ sind, wie aus den Dreiecken $D_1 O D_0 \dots$ abgelesen werden kann, die gesuchten Werte e_i , da

$$\overline{D_0 D_1} = r (\cotg \mu_i + \cotg \beta)$$

ist. In Fig. 4 ist der Punkt D_0 mit dem Durchstoßpunkt des einfallenden Strahles identifiziert und die Schichtlinien $S_1, S_0, S_1 \dots$ als punktierte Linien angedeutet.

2. Zur Konstruktion der Punkte auf den einzelnen Schichtlinien — also zur Bestimmung der Abszissen a_{hkl} — entnimmt man zunächst der Fig. 4 die Größen $\sin \beta = \sin \mu_0$, sowie $\sin \mu_1, \sin \mu_1, \sin \mu_2, \dots$ und der quadratischen Form ¹⁾

$$4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = l^2 \lambda^2 \varphi^2 + \lambda^2 \chi_{hk}^2$$

die Werte $\lambda \chi_{hk}$. Um den einen Endpunkt A einer Strecke von der Länge $\sin \beta$ wird nun eine Schar konzentrischer Kreise mit den Radien $R_l = \sin \mu_l$ ($l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$) geschlagen. Zeichnet man dann um den anderen Endpunkt B der Strecke ebenfalls eine Schar konzentrischer Kreise mit den Radien

$$Q_{hk} = \lambda \chi_{hk} \begin{pmatrix} h = 0, \pm 1, \dots \\ k = 0, \pm 1, \dots \end{pmatrix}$$

und bezeichnet die Schnittpunkte eines Kreises (Q_{hk}) mit einem Kreis (R_l) mit Q_{hkl} , so ist der Winkel BAQ_{hkl} (zwischen \overline{AB} und \overline{AQ}) gleich der gesuchten Größe α_{hkl} . Es kann dann jeder Kreis (R_l) als winkeltreues Bild der entsprechenden Schichtlinie angesehen werden.

Bei der folgenden Bestimmung der Struktur des Pentaerythrits wollen wir dieses Verfahren an einem Beispiel durchführen:

Das Gitter des Pentaerythrits ²⁾. In der chemischen Kristallographie von P. Groth (3. Bd., S. 385) finden sich über Pentaerythrit folgende Angaben: „Pentaerythrit kristallisiert ditetragonalpyramidal $a:c = 1:1,0236$.“

Die Gitterbestimmung wurde wie beim Harnstoff, durchgeführt. Drehdiagramme um $[001]$, $[100]$, $[110]$ und $[111]$ führten mit Hilfe

¹⁾ Wir beschränken uns hierbei auf Gitter von mindestens monokliner Symmetrie.

²⁾ Aus einem von Herrn W. Jancke hergestellten Druckdiagramm (vgl. ZS. f. phys. Chem. 99, 242, 1921) hat Herr K. Becker seinerzeit eine Struktur abgeleitet, deren Richtigstellung durch die nachfolgenden Zahlen gegeben wird.

der Schichtlinienbeziehung zur Vermessung der Perioden in diesen Richtungen und — wie aus der Tabelle 1 zu entnehmen ist — zur Bestimmung des Bravaisgitters.

Fig. 5 zeigt das schematische Bild eines makroskopischen Kristalls, wie wir ihn für die Untersuchung benutzt haben. Durch goniometrische Vermessung der Flächenwinkel haben wir uns davon überzeugt, daß die Lage der als Drehungsachsen verwendeten Richtungen mit der der oben angeführten kristallographischen Richtungen identisch war. Die Lage des kristallographischen Koordinatenkreuzes ist durch die Achsen a' , b' , c angedeutet. Bei tetragonalen Gittern ist die kristallographische Achsenwahl für die röntgenographische Gitter-

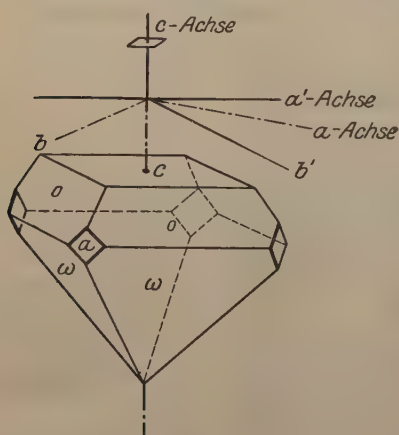


Fig. 5.

bestimmung nicht immer günstig; man wird hier vielmehr so vorgehen, daß die Richtungen der kürzesten Identitätsperioden in der Basis als a -Achsen gewählt werden, weil dann der Elementarkörper am einfachsten wird. Diese Identitätsperioden müssen aber entweder mit den kristallographischen Achsen zusammenfallen oder den Winkel von 45° mit ihnen einschließen. Beim Pentaerythrit hat die Vermessung, wie man aus der Tabelle 1 sehen kann, den letzteren Fall erwiesen. Es wurde daher als röntgenographisches

Koordinatensystem das in der Fig. 5 mit den Buchstaben a , b , c bezeichnete verwendet. Nachfolgend sind somit alle Indizierungen auf dieses System bezogen.

Als Kontrollen für die Richtigkeit der in der Tabelle 1 angegebenen Achsen können gelten:

1. Die Übereinstimmung des kristallographischen Achsenverhältnisses $1:1,0276$ mit dem röntgenographischen $1:1,010$.

2. Die Tatsache, daß aus den gefundenen Achsen, der Dichte und dem Molekulargewicht die Zahl der Molekeln im Elementarkörper sich zu

$$n = \frac{329 \cdot 1,39}{136,1 \cdot 1,65} = 2,02$$

ergibt. Da n eine ganze Zahl, also in diesem Falle $= 2$ sein muß, so folgt ein Vergleich der beiden experimentellen Größen: Dichte ge-

messen nach der Schwebemethode 1,39; röntgenographisch gemessene Dichte 1,38.

Tabelle 1. Drehdiagramme um [001], [100], [110] und [111].

$$\operatorname{tg} \mu = \frac{2e_n}{d}; \quad J = \frac{n\lambda}{\cos \mu}.$$

Drehachse	$2e_n$	$\operatorname{tg} \mu$	$\cos \mu$	Identitätsperiode	Mittelwerte
[001] $d = 5,72$	1,00	0,175	0,174	8,82	$J_{001} = c = 8,76$
	2,15	0,377	0,353	8,73	
	3,45	0,601	0,516	8,78	
	5,60	0,978	0,700	8,79	
	10,6	1,852	0,880	8,71	
[100] $d = 5,68$	1,02	0,181	0,179	8,60	$J_{100} = a' = 8,65$
	2,16	0,382	0,359	8,59	
	3,54	0,624	0,529	8,70	
[110] $d = 5,72$	1,48	0,259	0,251	6,14	$J_{110} = 6,16$ $\frac{a'}{2} \sqrt{2} = 6,11$
	3,26	0,571	0,496	6,20	
	6,50	1,140	0,753	6,13	
[111] $d = 5,72$	1,46	0,256	0,248	6,21	$J_{111} = 6,16$ $\frac{1}{2} \sqrt{a'^2 + c^2} = 6,15$
	3,34	0,584	0,504	6,12	

Die Tabelle gibt die Auswertung der Diagramme und die Bestimmung der Perioden $J_{[001]}$, $J_{[100]}$, $J_{[110]}$ und $J_{[111]}$ wieder.

Tabelle 2.

Elementarkörper	$J_{[100]}$	$J_{[110]}$	$J_{[101]}$	$J_{[111]}$	$J_{[001]}$
1. Einfachprimitiv	a	$a\sqrt{2}$	$\sqrt{a^2 + c^2}$	$\sqrt{2a^2 + c^2}$	c
2. Basiszentriert	a	$\frac{a}{2}\sqrt{2}$	$\sqrt{a^2 + c^2}$	$\sqrt{2a^2 + c^2}$	c
3. Innenzentriert	a	$a\sqrt{2}$	$\sqrt{a^2 + c^2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{2a^2 + c^2}$	c
4. Allseitig flächenzentriert .	a	$\frac{a}{2}\sqrt{2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{a^2 + c^2}$	$\sqrt{2a^2 + c^2}$	c

Zur Bestimmung der Translationsgruppe ziehen wir den in der Tabelle 2 wiedergegebenen Zusammenhang zwischen dieser und dem Verhältnis $J_{[100]}:J_{[110]}:J_{[111]}$ heran. Da die drei Perioden direkt vermessen sind, entscheidet der experimentelle Befund

$$J_{[100]}:J_{[110]}:J_{[111]} = 6,16:8,65:6,15 = 1:\sqrt{2}:\frac{1}{2}\sqrt{2a^2 + c^2}$$

für die raumzentrierte Translationsgruppe.

Als Ergebnis der bisherigen Versuche läßt sich also folgendes zusammenfassen:

Pentaerythrit kristallisiert tetragonal (pseudokubisch) $a = 6,16 \text{ \AA}$; $c = 8,76 \text{ \AA}$; der Elementarkörper ist innen zentriert und enthält zwei Molekeln.

Überprüfung der Struktur und Bestimmung der Raumgruppe. Aus der quadratischen Form

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,0156 (h^2 + k^2) + 0,00771 l^2 \quad (8)$$

lassen sich die zu allen Ebenen (hkl) gehörigen Glanzwinkel berechnen und mit den in den vier Diagrammen gefundenen vergleichen; die

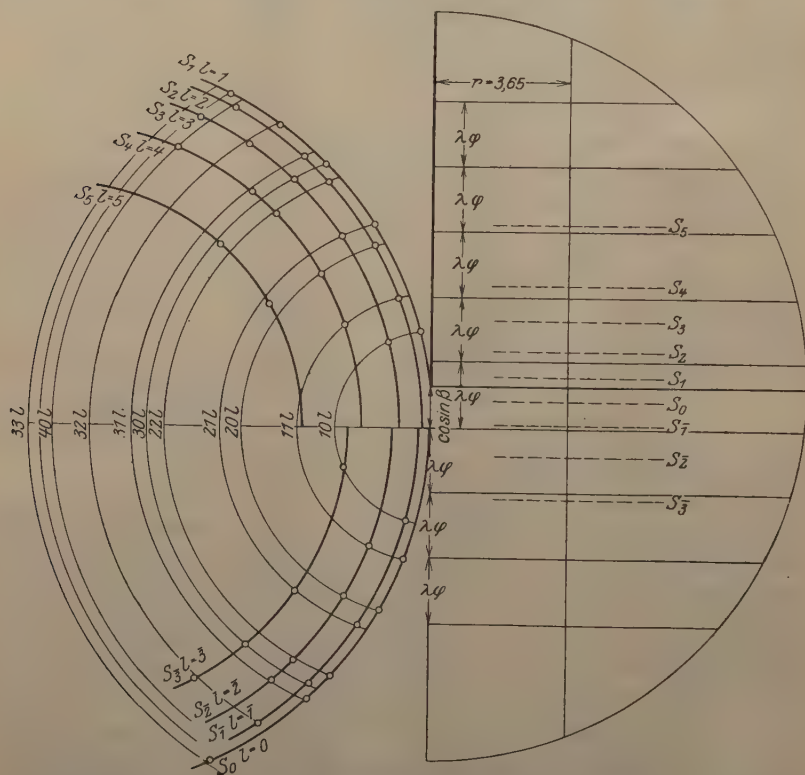


Fig. 6.

In dem linken Halbkreis ist die auf Seite 304 (Fig. 4) angedeutete Konstruktion der einzelnen Schichtlinien durchgeführt, während der rechte Halbkreis die nach Seite 304 konstruierten Punkte jeder einzelnen Schichtlinie enthält.

Schärfe dieser Kontrolle beruht darauf, daß die berechnete Interferenz einer Ebene (hkl) nicht irgendwo im Diagramm, sondern nur auf der l -ten Schichtlinie gesucht werden darf. Auf den einzelnen



Fig. 1. Drehdiagramm um die c -Achse ($\beta = 6^\circ$).

Dieses Diagramm ist in Fig. 6 (Tabelle 3 und 5) konstruktiv ausgewertet. Der in der vertikalen Mittellinie liegende schwarze Streifen rührt von einem in der Hinterwand der Kamera zum Durchlassen des Primärstrahles angebrachten Schlitz her. Auf der Höhe der ersten Schichtlinie sieht man auf der vertikalen Mittellinie einen Interferenzpunkt.



Fig. 2. Spektrum des verwendeten Röntgenlichtes.

Neben der K_α - und K_β -Linie des Cu sieht man deutlich eine unscharfe, von härterer Bremsstrahlung herrührende Schwärzung.

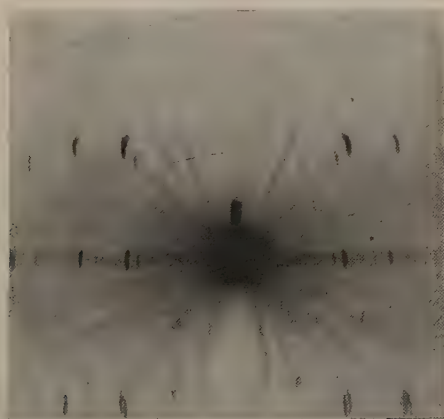


Fig. 3. Drehdiagramm von NaCl um $[100]$ ($\beta = 22^\circ$)

Das Auftreten des Punktes auf der vertikalen Mittellinie beweist das Vorhandensein einer Wellenlänge von $\lambda_{K_\alpha}/2$.

Tabelle 3.

Indizes	$\langle 10l \rangle$	$\langle 11l \rangle$	$\langle 20l \rangle$	$\langle 21l \rangle$	$\langle 22l \rangle$	$\langle 30l \rangle$	$\langle 31l \rangle$	$\langle 32l \rangle$	$\langle 40l \rangle$	$\langle 41l \rangle$	$\langle 33l \rangle$
$l = -3$	konstruiert gefunden	$8^0 30'$ $8^0 25'$	—	—	—	49^0 49^0	—	$60^0 50'$ 61^0	—	liegt außerhalb des Filmes	—
$l = -2$	konstruiert gefunden	—	21^0 21^0	—	$44^0 10'$ $44^0 30'$	—	50^0 $50^0 10'$	—	—	—	—
$l = -1$	konstruiert gefunden	$14^0 35'$ $14^0 50'$	—	—	—	$45^0 45'$ $45^0 30'$	—	$55^0 20'$ $55^0 30'$	—	64^0 $64^0 20'$	wie $\langle 41\bar{3} \rangle$
$l = 0$	konstruiert gefunden	—	$20^0 50'$ $20^0 55'$	—	$42^0 10'$ $42^0 15'$	—	$47^0 30'$ $47^0 15'$	—	—	—	—
$l = 1$	konstruiert gefunden	$14^0 20'$ $14^0 30'$	—	—	—	$45^0 20'$ 45^0	—	$54^0 20'$ 54^0	—	$62^0 10'$ $62^0 30'$	$65^0 30'$ 65^0
$l = 2$	konstruiert gefunden	—	21^0 $20^0 55'$	—	$42^0 40'$ $42^0 25'$	—	$47^0 45'$ $47^0 30'$	—	$61^0 45'$ $61^0 30'$	—	wie $\langle 41\bar{3} \rangle$
$l = 3$	konstruiert gefunden	$14^0 10'$ $14^0 10'$	—	—	—	$46^0 50'$ $46^0 40'$	—	$56^0 40'$ $56^0 30'$	—	$65^0 45'$ $65^0 30'$	—
$l = 4$	konstruiert gefunden	—	20^0 20^0	—	$44^0 45'$ $44^0 30'$	—	$51^0 30'$ $51^0 10'$	—	$67^0 45'$ $67^0 25'$	—	wie $\langle 41\bar{3} \rangle$
$l = 5$	konstruiert gefunden	—	—	—	—	50^0 $49^0 30'$	—	wie $\langle 41\bar{3} \rangle$	—	liegt außerhalb des Filmes	—

Tabelle 3 stellt die gemessenen und die in Fig. 6 konstruierten (berechneten) Werte für alle Netzebenen $h + k \leq 6$, -3 und $l < 5$ zusammen. Die einzelnen Zeilen entsprechen den einzelnen Schichtlinien im Diagramm, so daß der letzte Index l aller Netzebenen in einer Zeile konstant ist; in einer Kolonne sind hingegen alle Netzebenen vereinigt, welche dieselbe Indexkombination h/k haben; auf diese Weise erlangt man eine übersichtliche Statistik der reflektierenden Gitterebenen. Die Raumzentrierung des gewählten Elementarkörpers wird bestätigt, indem (vgl. Tabelle 3) alle Ebenen, für welche $h + k + l = 2n + 1$ (ungerade Zahl) ist, fehlen; die entsprechenden Stellen sind durch Punkte bezeichnet. Außer diesen zufolge der Translationsgruppe notwendigen Auslöschungen fehlen nur (105) und (400); wie die Konstruktion (Fig. 6) zeigt, kann in dieser Aufnahme ($\beta = 6^0$) (105) nicht auftreten, da der Kreis $l = 5$ den Kreis ($10\bar{0}$) nicht schneidet; die physikalische Deutung ergibt, daß (105) deshalb nicht auftritt, da es trotz Drehens nicht in reflexionsfähige Lage kommt. Das Fehlen von (400) hingegen wird seine Deutung erst im Strukturfaktor finden. Zusammenfassend ergibt sich also aus der Tabelle 3: Alle Ebenen $h + k + l = 2n + 1$ fehlen; der Befund des raumzentrierten Elementarkörpers wird demnach bestätigt. Alle übrigen Ebenen, mit Ausnahme von (400), treten auf.

Schichtlinien liegen die Interferenzpunkte so weit voneinander entfernt, daß sie auch bei Ablesungsgenauigkeiten von einigen Prozenten sicher ganz bestimmten Ebenen (hkl) zugeordnet werden können.

In der Tabelle 3 sind in der zweiten Spalte diejenigen Zahlen für $\sin \frac{\vartheta}{2}$ enthalten, welche sich aus der Vermessung des Diagramms um die tetragonale Achse ergeben haben. Ein Vergleich mit den aus der quadratischen Form (8) berechneten, in der letzten Spalte enthaltenen Werten zeigt, daß die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Größen eine befriedigende ist.

Als Beispiel für die Anwendung der angegebenen konstruktiven Methode sei hier noch in Fig. 6 bzw. in Tabelle 3 die Auswertung eines Diagramms gegeben, bei welchem die Drehachse mit dem Strahl einen Winkel $\beta = 6^\circ$ einschloß. Auf den speziellen Zweck dieser Aufnahme wollen wir noch weiter unten zurückkommen.

Die Tabellen 3 und 4 enthalten eine Statistik der Indizes aller reflektierenden Ebenen, mit Hilfe derer nunmehr auf Grund der von P. Niggli angegebenen Tabellen¹⁾ die Bestimmung der Raumgruppe durchgeführt werden möge. Aus der Tatsache der Raumzentrierung und aus der ditetragonal-pyramidalen Kristallklasse folgt, daß nur die Raumgruppen C_{4v}^9 , C_{4v}^{10} , C_{4v}^{11} , C_{4v}^{12} zur Diskussion stehen. Eine Entscheidung zwischen ihnen kann mit Hilfe der anderen Orte angegebenen Unterscheidungsmerkmale angebahnt werden. Zunächst folgt aus der festgestellten Anzahl der Molekeln²⁾ in raumzentrierten Elementarkörpern und aus den zitierten Niggli'schen Tabellen, daß nur die Raumgruppe C_{4v}^9 verträglich ist, da C_{4v}^{10} , C_{4v}^{11} und C_{4v}^{12} mindestens vier Molekeln im raumzentrierten Elementarkörper erfordern.

Diesen Befund kann man noch unabhängig kontrollieren und so von allen physikalisch-chemischen Hypothesen befreien, indem man diejenigen Raumgruppen als mit dem Diagramm unverträglich ausschließt, welche mit geforderten Auslöschungen im Widerspruch stehen. (Nach dem Strukturfaktor fordert jede Raumgruppe eine bestimmte Serie von Auslöschungen, welche in Tabelle XII bei P. Niggli zusammengestellt sind; ist nun im Diagramm statt der geforderten Auslöschung eine Interferenz beobachtet, so muß diese Raumgruppe ausgeschlossen werden.)

¹⁾ P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums 1919.

²⁾ Es sei hier die Voraussetzung gestattet, daß die Pentaerythritmolekel auch im kristallisierten Zustand die Bruttoformel $C_5H_{12}O_4$ habe; über ihre Gestalt aber sind keine Annahmen nötig.

Tabelle 4. Drehdiagramm um die tetragonale Achse.

$$\lambda = 1,54 \text{ \AA}; d = 5,72.$$

Äquator

$2e$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$ gef.	für die Indizierung	ber.	$2e$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$ gef.	für die Indizierung	ber.
I. Schichtlinie.				II. Schichtlinie.			
2,07	0,179 ₅	110	0,178 ₈	2,09	0,244	112	0,250
2,95	0,255	200	0,254	2,98 ₅	0,300	202	0,307
4,21	0,361	220	0,359 ₂	4,24	0,387	222	0,397
4,71	0,401	310	0,400	4,76	0,440	312	0,435
6,50	0,538	330	0,536	6,12	0,514	402	0,526
I. Schichtlinie.				III. Schichtlinie.			
1,58	0,149	101	0,153 ₅	1,43	0,287	103	0,292
3,29	0,284	121	0,293	3,42	0,383	123	0,385
4,48	0,380	301	0,388	4,64	0,456	303	0,460
5,42	0,456	231	0,462	5,66	0,521	233	0,526
6,26	0,519	411	0,524	6,56	0,576	413	0,584

Tabelle 5.

Index der Schichtlinie	Abstand e_l der Schichtlinie vom Durchstoßpunkt	
	gemessen	berechnet (konstruiert): $e_l = r(\cotg \mu_l + \cotg \beta)$
— 3	2,61	2,59
— 2	1,5	1,49
— 1	0,68	0,69
0	0	0
+ 1	0,62	0,62
+ 2	1,28	1,3
+ 3	2,06	2,09
+ 4	3,05	3,07
+ 5	4,65	4,65

In dieser Tabelle sind die im rechten Halbkreis der Fig. 6 konstruierten Werte für e_l und die aus dem Diagramm 1 gemessenen miteinander verglichen.

C_{4v}^{12} fordert die Auslöschung aller ersten Ordnungen von $(h0l)$, steht also im Widerspruch zu den beobachteten Interferenzen: (101) , (301) , (103) , (303) usw.

C_{4v}^{11} steht im Widerspruch mit dem Auftreten von (002) auf dem Drehdiagramm um die Raumdiagonale.

C_{4v}^{10} fordert die Auslöschung aller Reflexionen erster Ordnung der Ebenen $(h0l)$, steht also im Widerspruch mit dem Auftreten von (101) , (301) , (103) , (303) .

C_{4v}^9 fordert alle und nur die im Diagramm beobachteten Auslöschungen.

Da C_{4v}^{10} , C_{4v}^{11} , C_{4v}^{12} auch gemäß dieser Überlegung ausgeschlossen werden können, kann die Raumgruppe C_{4v}^9 als gesichert betrachtet werden.

Es gibt nun noch eine Richtung, nach welcher die oben gemachten Feststellungen verschärft werden können, das ist die Frage, ob nicht bei längeren Expositionszeiten noch weitere Interferenzpunkte an den Stellen auftreten, an welchen in den Diagrammen die mit der Raumgruppe C_{4v}^9 übereinstimmenden Auslöschungen beobachtet wurden. Die Methode der schiefen Aufnahmen, bei welcher eine bestimmte Ebene während der ganzen Expositionszeit unter ihrem Gleitwinkel eingestellt ist, gestattet nun prinzipiell, die Expositionszeit um ungefähr zwei Größenordnungen zu steigern. Bei der Auswertung der auf diese Weise erhältlichen Diagramme muß man aber einen Umstand berücksichtigen, welcher in diesem Falle leicht zu einer Täuschung Anlaß geben könnte und daher hier kurz erwähnt sei. In dem als Fig. 1 der Tafel mitgeteilten Diagramm sieht man auf der ersten Schichtlinie in der vertikalen Mittellinie einen Interferenzpunkt, welcher von der Reflexion der Basis herrührt. Wäre er durch die K_α -Linie des Kupfers erzeugt, so müßte er die Indizierung $\langle 001 \rangle$ haben, unserem obigen Befund der Raumzentrierung also widersprechen, da alle Ebenen, für welche $(h+k+l) = 2n+1$ ist, also auch $\langle 001 \rangle$, in erster Ordnung gelöscht sein müssen. Eine eingehende Diskussion dieses Punktes schien uns deswegen notwendig, da die Frage von wesentlichem Interesse ist, ob die in den Tabellen von P. Niggli zusammengestellten, für die einzelnen Raumgruppen charakteristischen Auslöschungen innerhalb der erreichbaren Expositionszeiten streng quantitativ gelten oder nur Annäherung darstellen. Wir wollen zunächst die Ausnahmstellung des fraglichen Punktes qualitativ ableiten und dann zeigen, wie entsprechende Versuche zur quantitativen Klärung geführt haben.

Von allen Ebenen (hkl) haben wir unter den gewählten Versuchsbedingungen im wesentlichen ein Braggdiagramm zu erwarten, d. h. eine räumlich spektrale Zerlegung der Primärstrahlung, in welcher sich die von der charakteristischen Kupferstrahlung herrührende Energie als scharfes Interferenzmaximum hervorhebt.

Die Ebene $\langle 001 \rangle$ hingegen steht unter denselben Bedingungen wie im Laueexperiment; sie kann heterogenes Licht nicht räumlich spektral zerlegen, sondern nur an einem bestimmten Punkt im Diagramm einen Interferenzfleck erzeugen (an denselben Punkt würde

sie auch gewöhnliches Licht reflektieren), wenn sie bezüglich einer im Primärstrahl vorhandenen Wellenlänge überhaupt in reflexionsfähiger Lage ist. Dieser Punkt wird in allen Fällen auftreten, in welchen $\lambda = 2D \sin \gamma$ ist; man kann daher aus der Vermessung des Punktes, genau wie im Lauediagramm, nur auf die Größe $\frac{\lambda}{2D}$ und nicht auf D schließen. Insbesondere wird man also nicht zwischen $\lambda_{K\alpha} \cdot \frac{1}{2D}$ und $\frac{\lambda_{K\alpha}}{2} \cdot \frac{1}{D}$ entscheiden können, d. h. es bleibt unbestimmt, ob eine Strahlung mit der halben Wellenlänge der $K\alpha$ -Linie des Cu an der Ebene in zweiter Ordnung oder die $K\alpha$ -Linie selbst in erster Ordnung reflektiert wurde. Gerade diese Unterscheidung ist aber für die Strukturbestimmung von entscheidender Bedeutung, da ja gerade festgestellt werden soll, ob die Ebene auch in erster oder nur in zweiter Ordnung reflektiert.

Zur quantitativen Klärung des Befundes haben wir zwei Wege eingeschlagen, und zwar:

1. Nachgewiesen, daß von der Wellenlänge $\lambda = \frac{\lambda_{K\alpha}}{2}$ eine genügende Intensität vorhanden ist, um den fraglichen Effekt zu erzeugen. Hierzu wurde die [100]-Ebene eines Steinsalzkristalls unter ihrem Reflexionswinkel erster Ordnung eingestellt und belichtet. Das als Fig. 2 der Tafel mitgeteilte Spektrum der Primärstrahlung zeigt neben der charakteristischen Kupferstrahlung, daß auch Bremsstrahlung von der Wellenlänge $\lambda = \frac{\lambda_{K\alpha}}{2}$ vorhanden ist. Daß die Anwesenheit einer derartigen Frequenz tatsächlich den oben erwähnten Effekt hervorbringt, zeigt das Diagramm der Fig. 3, welches durch Drehen eines NaCl-Kristalls um [100] erhalten wurde. Der auf der vertikalen Mittellinie liegende starke Punkt rührt sicher nicht von der Kupfer- $K\alpha$ -Strahlung, sondern von der Wellenlänge $\lambda = \frac{\lambda_{K\alpha}}{2}$ her, da er ja bei NaCl $<001>$ sicher nicht auftritt.

2. Wir haben ferner, um die Richtigkeit dieser Auffassung zu beweisen, durch Herabsetzung der Spannung an der Röhre das Auftreten einer Wellenlänge $\frac{\lambda_{K\alpha}}{2}$ im Primärstrahl vermieden und hierbei ein Diagramm erhalten, welches den in Rede stehenden Punkt nicht enthält.

Wenn man auf Grund des mitgeteilten Zahlenmaterials sich die Frage vorlegt, was man hieraus ohne Zuhilfenahme chemisch-

physikalischer Indizien über die Form und Größe einer Pentaerythritmolekel aussagen kann, so hat man zunächst auf die Feststellung zurückzugreifen, daß im Elementarkörper — seinem Gewicht und der Bruttoformel entsprechend — 10 C-Atome, 24 H-Atome und 8 O-Atome untergebracht werden müssen¹⁾. Gemäß den zitierten Tabellen bei P. Niggli können in einem tetragonalen Elementarkörper nicht zehn strukturell gleichwertige Atome vorkommen. Es folgt daher für die zehn Kohlenstoffatome notwendig, daß unter ihnen strukturell — daher auch chemisch — ungleichwertige vorkommen müssen, und zwar ergeben sich nun die nachfolgenden Möglichkeiten:

$10 = 2 + 8$	$10 = 2 + 4 + 4$	$10 = 2 + 2 + 2 + 4$	$10 = 2 + 2 + 2 + 2 + 2$
2 strukturell verschiedene C-Atome	3 strukturell verschiedene C-Atome	4 strukturell verschiedene C-Atome	5 strukturell verschiedene C-Atome

All diesen Alternativen kommt gemeinsam die Eigenschaft zu, daß mindestens eine Art von C-Atomen in zweizähliger Lage auftritt; diese Atome müssen dann gemäß der zitierten Tabelle die Eigensymmetrie C_{4v} haben. Die vier Valenzen dieser beiden C-Atome sind also sicher symmetrisch angeordnet, doch ist diese Symmetrie trotz der chemischen Gleichartigkeit der substituierenden Gruppen (CH_2OH) nicht Tetraedersymmetrie, vielmehr ist sie durch eine polare vierzählige Achse charakterisiert. Wir haben also hier ein symmetrisch substituiertes Methanderivat vor uns, in welchem die geometrische Anordnung der gleichwertigen Substituenten eine derartige ist, daß man daraus schließen muß: Die vier Valenzen des Zentralkohlenstoffatoms sind gleichwertig, aber nicht so gerichtet, wie dies in der Stereochemie des C-Atoms allgemein angenommen wird. Diese Feststellung gilt natürlich nur für den kristallisierten Aggregatzustand, und man wird sie nicht ohne weiteres auf die Form der freien Molekel im Gasraum oder in der Lösung ausdehnen dürfen. Der kürzeste Abstand zweier Zentralkohlenstoffatome im Gitter beträgt $6,16 \text{ \AA}$.

Nimmt man zu diesen Feststellungen als chemische Annahme noch hinzu, daß jedes dieser beiden Zentralkohlenstoffatome von der Symmetrie C_{4v} mit je vier anderen C-Atomen chemisch gebunden ist, so folgt unmittelbar, daß nur derjenige Fall für die Anordnung der übrigen acht C-Atome bleibt, in welchem sie strukturell gleichwertig

¹⁾ Von der Diskussion der Wasserstoffatome muß hier abgesehen werden, da noch keine experimentelle Erfahrung über die Reflexionsfähigkeit dieser Atomart besteht.

und in einer achtzähligen Lage lokalisiert sind. Es kommen also nur zwei strukturell ungleichwertige C-Atomarten vor. Die achtzähligen Lagen, in welche nunmehr die Substitutionsgruppen $\text{CH}_2(\text{OH})$ gebracht werden müssen, liegen in den hemimorphen Spiegelebenen der Raumgruppe C_{4v}^9 . Die einfache Bindung C—C hat also die durch eine Spiegelebene zum Ausdruck kommende Symmetrie, so wie dies bei der Struktur des Harnstoffes bei der C—N-Bindung nachgewiesen worden ist.

Genauere Angaben über die Koordinaten der Atomschwerpunkte (Beugungszentren) sind uns derzeit noch nicht möglich, da wir hierzu die Photometrierung sämtlicher Diagramme abwarten müssen, um die Intensitätsverteilung quantitativ zur Aufstellung des Strukturfaktors heranziehen zu können.

Zusammenfassung. 1. Es wird eine Methode angegeben, mit Hilfe derer man Schichtliniendiagramme geometrisch konstruktiv auswerten kann.

2. Pentaerythrit kristallisiert ditetragonal-pyramidal mit den Achsen $a = 6,16 \text{ \AA}$, $c = 8,76 \text{ \AA}$ in der Raumgruppe C_{4v}^9 ; der Elementarkörper ist raumzentriert und enthält zwei Molekeln: $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$. Die Eigensymmetrie der letzteren sowie des Zentralkohlenstoffatoms ist C_{4v} ; die vier Substitutionsgruppen sind strukturell gleichwertig und liegen in den hemimorphen Spiegelebenen.

Als Stromquelle für das Gasentladungsrohr, welches wir für diese Untersuchung verwendeten, stand uns ein Transformator zur Verfügung, für dessen Überlassung wir dem Chef der Firma Koch u. Sterzel, Herrn Professor Dr. I. F. Koch, auch an dieser Stelle unseren wärmsten Dank aussprechen.

Zur Behandlung entarteter Systeme in der Störungsrechnung¹⁾.

Von L. Nordheim in Göttingen.

(Eingegangen am 21. Juli 1923.)

Die Methoden der Störungsrechnung, wie sie in der Quantentheorie gebraucht werden, versagen in ihrer einfachsten Form in einigen Fällen, die deshalb als entartet bezeichnet werden. In der Literatur sind bis jetzt zwei näher behandelt worden, und zwar im Zusammenhang mit der Quantentheorie insbesondere von Born und Pauli²⁾ und Born und Heisenberg³⁾ und in Verbindung mit der Delaunayschen Methode von Epstein⁴⁾.

Anläßlich einer Untersuchung der quantentheoretisch möglichen Modelle des Wasserstoffmoleküls, die demnächst in dieser Zeitschrift veröffentlicht wird, hat sich noch eine dritte Möglichkeit herausgestellt, die wiederum einer gesonderten Untersuchung bedarf⁵⁾. Diese soll hier für sich gegeben werden, da sie einen rein mathematischen Charakter und ein selbständiges Interesse hinsichtlich der Ausbildung der formalen Methoden besitzen dürfte. Es sei ferner in § 1 eine Erweiterung der Betrachtungen von Born und Heisenberg vorausgeschickt, um einen gewissen Abschluß zu erreichen.

§ 1. Zur Bohlinschen Methode.

Der Ausgangspunkt einer jeden Störungsrechnung ist die Darstellung des Systems mit Hilfe der kanonisch konjugierten Winkel- und Wirkungsvariablen $w_1^0 \dots w_r^0$, $J_1^0 \dots J_r^0$ (r = Zahl der Freiheitsgrade) des ungestörten Systems mit der Hamiltonschen Funktion H_0 , die nur von den J_k^0 abhängt, während die Störungsglieder periodisch in den w_k^0 sind. Die Auflösung des Störungsproblems erfolgt dann durch Einführung von Winkelvariablen w_k , J_k ($k = 1 \dots r$) in sukzessiver Näherung nach Potenzen eines geeigneten Entwicklungsparameters λ . Dabei ist zunächst Voraussetzung, daß im ungestörten

¹⁾ Auszug aus dem ersten Teil der Göttinger Dissertation des Verfassers.

²⁾ M. Born u. W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **10**, 137, 1922.

³⁾ M. Born u. W. Heisenberg, ebenda **14**, 44, 1923.

⁴⁾ P. Epstein, ebenda **8**, 211, 305; **9**, 92, 1922.

⁵⁾ Hierauf hat mich freundlicherweise Herr W. Pauli jr. aufmerksam gemacht, dem ich an dieser Stelle hierfür bestens danken möchte.

System keinerlei Entartung vorliege, d. h. daß zwischen den mittleren Bewegungen der w_k^0

$$v_k^0 = \frac{dw_k^0}{dt} = \frac{\partial H_0}{\partial J_k^0}$$

keine lineare ganzzahlige Beziehung

$$m_1 v_1^0 + \dots + m_r v_r^0 = 0, \quad m_1 \dots m_r = \text{ganze Zahlen,}$$

besteht. Andernfalls läßt es sich durch eine kanonische Transformation bekanntlich immer einrichten, daß eine bzw. mehrere Winkelvariable, z. B. w_r^0 , die mittlere Bewegung 0 bekommen.

Born und Heisenberg unterscheiden nun zwei wesentlich verschiedene Fälle:

1. **Eigentliche Entartung:** $\frac{dw_r^0}{dt} = \frac{\partial H_0}{\partial J_r^0} = 0$ gilt für alle beliebigen Werte der $J_1^0 \dots J_r^0$, d. h. H_0 ist von J_r^0 unabhängig. Dies Problem ist bereits von Born und Pauli, l. c., untersucht und durch Behandlung der säkularen Störungen erledigt.

2. **Zufällige Entartung:** $\frac{\partial H_0}{\partial J_r^0}$ ist im allgemeinen $\neq 0$ und verschwindet nur für ganz bestimmte Werte der J_k^0 , wie z. B. in dem Mehrkörperproblem bei einer Kommensurabilität der Planetenbahnen.

Nach einem von Bohlin und Poincaré¹⁾ stammenden Verfahren ist in der Umgebung einer solchen Kommensurabilität die Transformationsfunktion nicht mehr nach λ , sondern nach $\sqrt{\lambda}$ zu entwickeln, wobei dann wieder alles bestimmt ist. In der Quantentheorie gestalten sich die Verhältnisse nach Born und Heisenberg besonders einfach.

Im ungestörten System ist $\frac{dw_r^0}{dt} = 0$, also $w_r^0 = \text{const}$, und es herrscht also eine feste Phasenbeziehung für beliebige Werte von w_r^0 . Im gestörten System treten dagegen im allgemeinen Schwingungen von w_r^0 um gewisse Gleichgewichtslagen auf, die durch die Forderung

$$\frac{\partial \bar{H}_2(w_r^0)}{\partial w_r^0} = 0 \quad (1)$$

geliefert werden. Dabei bedeutet \bar{H}_2 den Mittelwert der Störungsfunktion erster Ordnung, genommen über die übrigen Winkelvariablen $w_1 \dots w_{r-1}$. Es entsteht also keine Umlaufs-, sondern eine Librationsbewegung. Diese Librationen sind nun zu quanteln, und zwar, um den Zusammenhang mit dem ungestörten System aufrecht erhalten

¹⁾ H. Poincaré, Methodes nouv. de la mécanique céleste, Paris 1893, Bd. II, Kap. XIX.

zu können, notwendigerweise mit dem Quantum 0. Demnach herrscht auch im gestörten System noch eine strenge Phasenbeziehung, deren Betrag durch die Bedingung (1) geliefert wird, und die Quantentheorie erzwingt also geradezu einen besonders einfachen Bewegungstypus, der rein mechanisch äußerst unwahrscheinlich ist.

Für die höheren Näherungen kommt man weiterhin unmittelbar auf das ursprüngliche Born-Paulische Schema zurück, da alle gebrochenen Potenzen von λ herausfallen. Dies sei hier gleich in einem etwas allgemeineren Fall gezeigt, nämlich zusammen mit der Ausdehnung der Bohlinschen Methode für mehrfache zufällige Entartung.

Es liege etwa bei den Variablen $w_1 \dots w_s$ keine Entartung vor, während $w_{s+1} \dots w_r$ für die gewählten Anfangsbedingungen gerade die Frequenz 0 besitzen sollen. Die Hamiltonsche Funktion laute also:

$$H = H_0(J_1 \dots J_r) + \lambda H_2(J_1 \dots J_r, w_1 \dots w_r) + \lambda^2 H_4 + \dots = W, \quad (2)$$

wir schreiben der Einfachheit halber stets J_k, w_k statt J_k^0, w_k^0 , und es sei ferner

$$\frac{\partial H_0}{\partial J_{s+1}} = 0, \quad \dots \quad \frac{\partial H_0}{\partial J_r} = 0.$$

Zur Lösung des Störungsproblems machen wir in bekannter Weise den Ansatz:

$$\left. \begin{aligned} S &= S_0 + \sqrt{\lambda} S_1 + \lambda S_2 + \lambda \sqrt{\lambda} S_3 + \lambda^2 S_4 + \dots, \\ S_0 &= \sum_1^r J_k w_k; \quad S_1, S_2, \dots \text{periodisch in } w_1 \dots w_r, \\ J_k &= \frac{\partial S}{\partial w_k}; \quad W = W_0 + \lambda W_2 + \lambda^2 W_4 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

und erhalten durch Einführung dieser Ausdrücke in (2) und Entwicklung nach $\sqrt{\lambda}$ die Rekursionsformeln

$$H_0 = W_0, \quad (4_0)$$

$$\sum_{i=1}^s \frac{\partial H_0}{\partial J_i} \frac{\partial S_1}{\partial w_i} = 0, \quad (4_1)$$

$$\sum_{i=1}^s \frac{\partial H_0}{\partial J_i} \frac{\partial S_2}{\partial w_i} + \frac{1}{2!} \sum_{kl} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_l} \frac{\partial S_1}{\partial w_k} \frac{\partial S_1}{\partial w_l} + H_2 = W_2 \quad (k, l = 1 \dots r), \quad (4_2)$$

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^s \frac{\partial H_0}{\partial J_i} \frac{\partial S_3}{\partial w_i} + \frac{1}{2!} \sum_{kl} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_l} \frac{\partial S_1}{\partial w_k} \frac{\partial S_2}{\partial w_l} + \Phi_3 \\ + \sum_k \frac{\partial H_2}{\partial w_k} \frac{\partial S_1}{\partial w_k} = 0, \end{aligned} \right\} \quad (4_3)$$

$$\sum_{i=1}^s \frac{\partial H_0}{\partial J_i} \frac{\partial S_4}{\partial w_i} + \Phi_4 + \sum_k \frac{\partial H_2}{\partial w_k} \frac{\partial S_2}{\partial w_k} = W_4, \quad (4_4)$$

.....

$$\sum_{i=1}^s \frac{\partial H_0}{\partial J_i} \frac{\partial S_{2n-1}}{\partial w_i} + \Phi_{2n-1} + \sum_k \frac{\partial H_2}{\partial w_k} \frac{\partial S_{2n-3}}{\partial w_k} = 0, \quad (4_{2n-1})$$

$$\sum_{i=1}^s \frac{\partial H_0}{\partial J_i} \frac{\partial S_{2n}}{\partial w_i} + \Phi_{2n} + \sum_k \frac{\partial H_2}{\partial w_k} \frac{\partial S_{2n-2}}{\partial w_k} = W_{2n}. \quad (4_{2n})$$

Dabei bedeute Φ_n stets einen Ausdruck, in dem außer den H_k nur die Ableitungen von $S_1 \dots S_{n-3}$ vorkommen, oder mindestens ein Faktor $\frac{\partial S_1}{\partial w_k}, \frac{\partial S_2}{\partial w_k}$ auftritt. Außerdem ist in allen Φ_{2n-1} in jedem Glied mindestens ein Faktor $\frac{\partial S_m}{\partial w_k}$ mit ungeradem Index m .

Aus (4₀) findet man W_0 . (4₁) liefert sofort

$$\frac{\partial S_1}{\partial w_i} = 0 \quad (i = 1 \dots s),$$

dagegen bleiben die $\frac{\partial S_1}{\partial w_k}$ ($k = s+1 \dots r$) noch unbestimmt, da sie infolge $\frac{\partial H_0}{\partial J_k} = 0$ ($k = s+1 \dots r$) gar nicht auftreten. Aus (4₂) erhalten wir durch Mittelbildung über $w_1 \dots w_s$ unter Berücksichtigung dieser Beziehungen

$$\sum_{kl} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_l} \frac{\partial S_1}{\partial w_k} \frac{\partial S_1}{\partial w_l} + \bar{H}_2(w_{s+1} \dots w_r) = W_2, \quad k, l = s+1 \dots r. \quad (5)$$

Dies ist eine partielle Differentialgleichung vom Hamilton-Jacobi-schen Typus, die sich allerdings nicht allgemein integrieren läßt. Infolgedessen versagt die Bohlinsche Methode, falls man die Librationen mit zu berücksichtigen wünscht. Für die Quantentheorie ist dies jedoch gar nicht erforderlich, denn es läßt sich auch hier leicht zeigen, daß stets eine spezielle „librationsfreie“ Lösung existiert, die gerade durch die Quantenbedingungen erzwungen wird.

Die Differentialgleichung (5) ist nach der Hamilton-Jacobi-schen Theorie äquivalent mit einem System kanonischer Differentialgleichungen, dessen Hamiltonsche Funktion man erhält, indem man in der linken Seite von (5) die w_k durch „Koordinaten“ q_k und die $\frac{\partial S_1}{\partial w_k}$ durch die zugehörigen „Impulse“ p_k ersetzt:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dp_k}{dt} &= -\frac{\partial K}{\partial q_k}, \quad \frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial K}{\partial p_k} \\ K &= \sum_{kl} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_l} p_k p_l + \bar{H}_2(q_k) \end{aligned} \right\} (k, l = s+1 \dots r), \quad (6)$$

die $\frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_l}$ sind dabei als Konstante zu betrachten. Dies System hat

stets mehrere Gleichgewichtslagen. Bestimmt man nämlich konstante Werte der q_k aus den Forderungen

$$\frac{\partial K}{\partial q_k} = \frac{\partial \bar{H}_2}{\partial q_k} = 0, \quad (k = s + 1 \dots r),$$

so ist für diese Werte offenbar $q_k = \text{const}$, $p_k = 0$ eine Lösung von (6), da sowohl

$$\frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial \bar{H}_2}{\partial q_k} = 0, \quad \text{als auch} \quad \frac{dq_k}{dt} = \sum \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_l} p_l = 0$$

werden. Es ist demnach ebenfalls

$$S_1 = \text{const}, \quad \frac{\partial S_1}{\partial w_k} = 0, \quad (k = s + 1 \dots r)$$

ein partikuläres Integral von (5), das unseren Bedingungen genügt, wenn wir die konstanten Werte der $w_{s+1} \dots w_r$ aus den Gleichungen

$$\frac{\partial \bar{H}_2}{\partial w_{s+1}} = 0, \dots \frac{\partial \bar{H}_2}{\partial w_r} = 0 \quad (7)$$

berechnen.

Das System (6) beschreibt die Schwingungen um ein derartiges Librationszentrum, und nach der Schlußweise bei der einmaligen Entartung muß man auch diesen Schwingungen das Quantum 0 zuerteilen, also strenge Phasenbeziehungen annehmen, da die Phasenintegrale sonst nicht von der Größenordnung $\sqrt{\lambda}$ sein können. Die Gleichungen (7) werden im allgemeinen mehrere Lösungen haben, und die zugehörigen Bewegungen sind stabil oder instabil, je nachdem sie einem stabilen oder labilen Gleichgewicht des Systems (6) entsprechen.

Für die höheren Näherungen haben wir zunächst in den $H_2, H_4 \dots$ überall für die $w_{s+1} \dots w_r$ die Werte aus (7) einzusetzen. (4_2) liefert uns dann ohne weiteres $\frac{\partial S_2}{\partial w_i}$, $i = 1 \dots s$. (4_3) ist erfüllt durch

$\frac{\partial S_3}{\partial w_i} = 0$, $i = 1 \dots s$, und wir sehen zugleich, daß aus jeder weiteren ungeraden Bestimmungsgleichung mit dem Index $2n - 1$ sowohl

$$\frac{\partial S_{2n-1}}{\partial w_i} = 0, \quad i = 1 \dots s, \quad \text{als auch} \quad \frac{\partial S_{2n-1}}{\partial w_k} = 0, \quad k = s + 1 \dots r$$

folgt, da Φ_{2n-1} wegen der früheren Näherungen verschwindet; und damit auch alle ungeraden Glieder von S . Die geraden Bestimmungsgleichungen mit dem Index $2n$ werden befriedigt durch

$$\frac{\partial S_{2n-2}}{\partial w_k} = 0, \quad (k = s + 1 \dots r),$$

und Bestimmung von S_2 als Funktion von $w_1 \dots w_s$ in der üblichen

Weise. Die $w_{s+1} \dots w_r$ treten nicht mehr als Variable, sondern nur als konstante Parameter auf, so daß man für die $w_1 \dots w_s$ vollkommen auf das Born-Paulische Verfahren zurückkommt.

Zusammenfassend haben wir also die Vermutung von Born und Heisenberg bestätigt:

„Um die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung im Falle mehrfacher zufälliger Entartung (Indizes $s+1 \dots r$) unter Berücksichtigung der Quantenbedingungen zu integrieren, betrachte man die $J_{s+1} \dots J_r$, $w_{s+1} \dots w_r$ zunächst als konstante Parameter und bestimme die Wirkungsfunktion S für die übrigen Freiheitsgrade nach dem Born-Paulischen Verfahren ... Das Endresultat dieser Integration hat dann die Form

$$W = W(J_k) + \lambda W_2(J_k, w_{s+1} \dots w_r) + \lambda^2 W_4(J_k, w_{s+1} \dots w_r) + \dots \quad (8)$$

Dann bestimme man die Werte von $w_{s+1} \dots w_r$ durch die Gleichungen

$$\frac{\partial W_2}{\partial w_{s+1}} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial W_2}{\partial w_r} = 0. \quad (7a)$$

Damit wird W eine Funktion aller $J_1 \dots J_f$, die sämtlich gleich ganzen Vielfachen von h zu setzen sind.“

§ 2. Grenzentartung.

Neben den niederen Kommensurabilitäten tritt bei dem H_2 -Molekül, wie oben erwähnt, noch eine weitere Schwierigkeit auf. Bei dem Mehrkörperproblem kann es nämlich für spezielle Bewegungen vorkommen, daß der Periodizitätsgrad der Bewegung, d. h. die Dimensionszahl des von der Bahnkurve im Lagenraum überall dicht erfüllten Gebietes, kleiner wird als die Zahl der Freiheitsgrade, ohne daß Entartung in einem der beiden oben unterschiedenen Sinne statt hat, nämlich dann, wenn für einen bestimmten Bewegungstypus eine Winkelvariable infolge ihrer geometrischen Definition unbestimmt wird.

Ein Beispiel wird die Sachlage sofort klarlegen. Nehmen wir die Bewegung eines Elektrons um seinen Kern unter Berücksichtigung der Relativitätskorrektur. Diese wird in bekannter Weise durch zwei Paare von Winkelvariablen J_1, w_1 ; J_2, w_2 beschrieben ($\sqrt{}$ große Halbachse und mittlere Anomalie einerseits, Impulsmoment und Perihellänge andererseits) und ist bedingt periodisch, und zwar geometrisch eine Ellipse mit Perihelbewegung. Sie erfüllt in der Bahnebene einen Kreisring überall dicht, also ein zweidimensionales Gebiet.

Lassen wir nun die Exzentrizität der Ausgangsbahn verschwinden, so geht sie in eine reine Kreisbahn über, es wird also der Perio-

dizitätsgrad um 1 kleiner, während eine Entartung im üblichen Sinn nicht vorhanden ist, da die Grenzwerte der Bewegung des Perihels und der mittleren Anomalien durchaus inkommensurabel sind. Die Energieformel lautet bekanntlich

$$H = -\frac{2\pi^2 m e^4}{J_1^2} - \frac{2\pi^2 m e^8}{c^2} \left(\frac{4}{J_1^3 J_2} - \frac{3}{J_1^4} \right) \quad (c = \text{Lichtgeschw.})$$

und es besteht zwischen

$$v_2 = \frac{\partial H}{\partial J_2} \quad \text{und} \quad v_1 = \frac{\partial H}{\partial J_1}$$

keinerlei lineare Beziehung, selbst wenn man, um die Kreisbahn zu erhalten, nach der Differentiation $J_1 = J_2$ setzt.

Ein analoger Fall tritt offenbar immer dann ein, wenn zwischen den Wirkungsvariablen J_k infolge ihrer mechanischen Bedeutung gewisse Ungleichungen (Realitätsbedingungen, wie in unserem Beispiel $J_2 \leq J_1$) gelten, und eine sich ihrem Grenzwert nähert. Wir wollen ihn deshalb mit Grenzentartung bezeichnen.

Weitere Beispiele bilden bei dem Zeemaneffekt eine zu der Feldrichtung senkrechte Bahn, bei dem Zweizentrenproblem eine solche, die ganz auf einem Rotationsellipsoid verläuft usw.

Wir können ohne Einschränkung der Allgemeinheit annehmen, daß der Grenzwert der betreffenden Wirkungsvariablen 0 sei, was sich stets durch eine geeignete Transformation erreichen läßt, bei einer Ungleichung $J_2 \leq J_1$ wie oben z.B. durch

$$\begin{aligned} J_1^* &= J_1, & w_1^* &= w_1 + w_2, \\ J_2^* &= J_1 - J_2, & w_2^* &= w_2. \end{aligned}$$

J_2^* wird dann in der Umgebung des Grenzwertes von der kleineren Größenordnung ε (bei den Kreisbahnen der Exzentrizität), und wir haben den Vorteil, nach dieser Variablen entwickeln zu können. Im folgenden verstehen wir unter den J_k, w_k stets schon in dieser Weise normierte Variablen, und zwar sei J_r die in dem neuen Sinn ausgeartete. Dabei werden wir zur Veranschaulichung auch weiter von Kreisbahnen, Exzentrizitäten usw. reden, obgleich unsere Betrachtungen auch andere Fälle umfassen.

Lassen wir nun auf eine solche Bewegung mit $J_r = 0$ störende Kräfte wirken, so kann sie sich im allgemeinen nicht aufrecht erhalten, außer wenn, wie in unserem Beispiel, $J_r = 0$ auch noch strenge Lösung des gestörten Systems ist. Infolgedessen wird auch der zu J_r gehörige Freiheitsgrad angeregt, und man wird geneigt sein, zu erwarten, daß jetzt ein r -dimensionales Gebiet erfüllt wird. Nach

den Prinzipien der Quantentheorie muß aber dann, da J_r nicht mehr konstant ist, das Phasenintegral der r -Koordinate

$$J_r^* = \oint J_r dw_r$$

mindestens das Quantum 1 erhalten, während doch im ungestörten System $J_r = 0$ war, und es scheint auf diese Weise kein kontinuierlicher Zusammenhang zwischen dem gestörten und ungestörten System zu existieren.

Diese Schwierigkeit ist nicht nur quantentheoretischer Natur. Bei dem Mehrkörperproblem und den ihm verwandten Atomproblemen treten nämlich in der Störungsfunktion Terme mit $\sqrt{J_r}$ (d.h. lineare Glieder in den Exzentrizitäten) auf. Es wird demnach

$$\frac{dw_r}{dt} = \frac{\partial H}{\partial J_r} \sim \frac{1}{\sqrt{J_r}},$$

und also für kleine Werte w_r (das Perihel z.B.) sehr schnell beweglich, und seine Umlaufgeschwindigkeit strebt keinem endlichen Grenzwert mehr zu. Es können dann, wie Poincaré¹⁾ für ein einfaches analytisches Beispiel und für das Dreikörperproblem ausgeführt hat, auch mit $\frac{1}{\sqrt{J_r}}$ proportionale Glieder in die Energie ein-

gehen, und es ist nicht mehr eine Entwicklung nach λ und ε , sondern nur eine solche nach λ/ε und ε möglich, die für kleine ε ihren Sinn verliert. Man kommt dann, wenn man formal nach den üblichen Methoden vorgeht, in einen Bereich, dem keine reelle Lösung der Bewegungsgleichungen mehr entspricht.

Auch die Anwendung der Adiabatenhypothese scheint zunächst zu Unzuträglichkeiten zu führen. Schaltet man das Störungsfeld allmählich ein, und würde jetzt ein mehrdimensionales Gebiet als das ursprüngliche erfüllt, so wäre der Adiabatensatz nicht mehr anwendbar. Ein derartiger Prozeß wäre demnach irreversibel, d.h. man käme bei einem Ausschalten nicht zu dem Anfangszustand zurück.

Die Möglichkeit eines kontinuierlichen Zusammenhangs besteht offenbar nur, wenn auch das gestörte System keinen größeren Periodizitätsgrad besitzt als das Ausgangssystem, d.h. wenn eine Lösung mit dem Periodizitätsgrad $r-1$ existiert, die für $\lambda = 0$ in eine des ungestörten mit $J_r = 0$ übergeht.

Für die Planetenbahnen kommen wir so zu den periodischen Lösungen erster Art von Poincaré, durch deren Einführung er diese Schwierigkeiten überwindet. Darüber hinausgehend können wir

¹⁾ Poincaré, l.c. 2, Kap. XII, S. 74.

hier ein einfaches Verfahren angeben, das es direkt gestattet, ohne anderweitige Kenntnisse der Bewegungstypen des Problems die Existenz der entsprechenden Lösungen in jedem Fall zu beweisen und sie auch wirklich aufzufinden.

Statt die Polarkoordinaten J_r, w_r zu benutzen, ist es für unsere Betrachtungen zweckmäßiger, mit Poincaré „rechtwinklige“ kanonische Koordinaten

$$\xi = \sqrt{\frac{J_r}{\pi}} \sin 2\pi w_r, \quad \eta = \sqrt{\frac{J_r}{\pi}} \cos 2\pi w_r \quad (9)$$

(Transformationsfunktion $S(\eta, w) = \frac{\eta^2}{2} \operatorname{tg} 2\pi w_r$) einzuführen, die symmetrisch in den Impulsen und Lageparametern sind. Es gelten dann unverändert die kanonischen Gleichungen

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \eta}, \quad \frac{d\eta}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \xi}, \quad (10)$$

und die Kreisbahnen sind durch $\xi = 0, \eta = 0$ gegeben. Die Störungsfunktion im Mehrkörperproblem läßt sich dann nach diesen Variablen entwickeln, und zwar derart, daß jeder Koeffizient der Potenzen von λ für sich eine Reihe nach steigenden Potenzen in ξ, η wird.

Man hat jetzt auch ein einfaches Kriterium, ob die Grenzentartung zu Schwierigkeiten führt oder nicht. Beginnt die Entwicklung mit linearen Gliedern in den ξ, η , so muß man diese gesondert berücksichtigen, da dann ξ und η infolge der kanonischen Gleichungen säkular veränderlich werden, und die gestörte Bewegung sich also weit von der ursprünglichen entfernen kann. Treten aber nur quadratische und höhere Glieder auf (wie es z. B. bei der Relativitätskorrektur der Fall ist), so sind infolge von

$$\left. \frac{d\xi}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \eta} \right|_{\xi=0, \eta=0} = 0, \quad \left. \frac{d\eta}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{\xi=0, \eta=0} = 0$$

$\xi = 0, \eta = 0$ strenge Lösungen auch des gestörten Systems, so daß man die ξ, η nicht weiter zu berücksichtigen braucht.

Für unsere Zwecke kehren wir diesen Gedankengang um und schließen: Gelingt es, durch eine geeignete Transformation solche Variable ξ^* und η^* einzuführen, in denen die linearen Glieder in der Entwicklung der Hamiltonschen Funktion herausfallen, so ist damit gleichzeitig die besprochene Schwierigkeit von selbst mit beseitigt.

Die allgemeine Transformationstheorie der Mechanik gestattet es, diese Aufgabe wie die übrigen Störungsprobleme in einfacher Weise durch ein rekurrierendes Verfahren zu lösen, wobei zugleich die Inte-

gration der übrigen Bewegungsgleichungen mit geleistet wird. Der Einfachheit der Darstellung halber nehmen wir zunächst nur ein Variablenpaar ξ, η an, und ferner, daß der Mittelwert über die $w \dots w_{r-1}$ der Koeffizienten der linearen Glieder in ξ, η in der Störungsfunktion 1. Ordnung verschwinde. Diese Beschränkungen sind nicht wesentlich und wir werden uns nachher von ihnen befreien.

Vorgelegt sei also ein mechanisches Problem mit der Hamiltonschen Funktion

$$\left. \begin{aligned} H &= H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots, \\ H_0 &= H_0(J), \\ H_1 &= H_{1,0}(J, w) + a_1 \xi + b_1 \eta + c_1 \xi^2 + d_1 \xi \eta + e_1 \eta^2 + R, \\ H_2 &= H_{2,0}(J, w) + a_2 \xi + b_2 \eta + \dots, \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Dabei bedeute R stets die höheren als quadratischen Glieder in ξ, η , und es seien $H_{i,0}, a_i, b_i \dots$ periodische Funktionen der w , und es gelte insbesondere

$$\int_0^1 \int_{r-1}^1 a_1 dw_1 \dots dw_{r-1} = 0; \quad \int_0^1 \int_{r-1}^1 b_1 dw_1 \dots dw_{r-1} = 0.$$

Die Aufgabe ist, durch eine geeignete Transformation auf neue Variable J^*, w^*, ξ^*, η^* gleichzeitig die von den ξ^*, η^* freien Glieder von den w^* unabhängig zu machen, während die linearen Glieder in ξ^*, η^* überhaupt herausfallen sollen, so daß nach der Transformation (11) die Form

$$H = W_0(J^*) + \lambda \{ W_1(J^*) + \text{quadr. Glieder in } \xi^* \eta^* \} + \lambda^2 \{ W_2(J) + \dots \} + \dots \quad (12)$$

erhält.

Zu diesem Zweck machen wir für die Transformationsfunktion S den Ansatz

$$S = \sum_{k=1}^{r-1} J_k^* w_k + S_0 + \xi \eta^* + \xi B - \eta^* A. \quad (13)$$

Dabei seien

$$\begin{aligned} S_0 &= \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \dots, \\ A &= \lambda A_1 + \lambda^2 A_2 + \dots, \\ B &= \lambda B_1 + \lambda^2 B_2 + \dots \end{aligned}$$

Potenzreihen in λ , deren Koeffizienten S_i, A_i, B_i periodische Funktionen der $w_1 \dots w_{r-1}$ sind.

Damit erhält man als Transformationsformeln für die ξ und η

$$\left. \begin{aligned} \xi^* &= \frac{\partial S}{\partial \eta^*} = \xi - A; & \xi &= \xi^* + \lambda A_1 + \lambda^2 A_2 + \dots, \\ \eta &= \frac{\partial S}{\partial \xi} = \eta^* + \lambda B_1 + \lambda^2 B_2 + \dots; & \eta^* &= \eta - B \end{aligned} \right\} \quad (14a)$$

und unter ihrer Berücksichtigung für die J_k

$$J_k = \frac{\partial S}{\partial w_k} = J_k^* + \lambda \left(\frac{\partial S_1}{\partial w_k} + \xi^* \frac{\partial B_1}{\partial w_k} - \eta^* \frac{\partial A_1}{\partial w_k} \right) + \lambda^2 \left(\frac{\partial S_2}{\partial w_k} + \xi^* \frac{\partial B_2}{\partial w_k} - \eta^* \frac{\partial A_2}{\partial w_k} + A_1 \frac{\partial B_1}{\partial w_k} \right) + \dots \quad (14b)$$

Es weichen also die neuen Variablen nur um Glieder von der Größenordnung λ von den alten ab, so daß man für $\lambda = 0$ in der Tat auf die ungestörten Kreisbahnen zurückkommt. Führen wir jetzt ξ^*, η^*, J_k^* in (11) ein und entwickeln wie üblich alles nach λ , so haben wir in jeder Näherung drei Funktionen S_i, A_i, B_i willkürlich, die wir so bestimmen können, daß unsere Forderungen erfüllt sind.

Es werden z. B. die Koeffizienten von λ und λ^2

$$\sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k^*} \left(\frac{\partial S_1}{\partial w_k} + \xi^* \frac{\partial B_1}{\partial w_k} - \eta^* \frac{\partial A_1}{\partial w_k} \right) + H_{1,0} + a_1 \xi^* + b_1 \eta^* + \dots, \quad (15_1)$$

$$\left. \begin{aligned} & \sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k^*} \left(\frac{\partial S_2}{\partial w_k} + \xi^* \frac{\partial B_2}{\partial w_k} - \eta^* \frac{\partial A_2}{\partial w_k} + A_1 \frac{\partial B_1}{\partial w_k} \right) + H_{2,0} \\ & + \xi^* (a_2 + a_1 A_1 + 2c_1 A_1 + d_1 B_1) + \eta^* (b_2 + b_1 B_1 + 2e_1 B_1 + d_1 A_1) \\ & + \frac{1}{2!} \sum_{k,l} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k^* \partial J_l^*} \left(\frac{\partial S_1}{\partial w_k} + \xi^* \frac{\partial B_1}{\partial w_k} - \eta^* \frac{\partial A_1}{\partial w_k} \right) \left(\frac{\partial S_1}{\partial w_l} + \dots \right) + \dots \end{aligned} \right\} \quad (15_2)$$

Durch Nullsetzen der Faktoren von ξ^* und η^* in (15₁) erhalten wir die Bestimmungsgleichungen für A_1 und B_1

$$\sum_k v_k^0 \frac{\partial B_1}{\partial w_k} + a_1 = 0; \quad - \sum_k v_k^0 \frac{\partial A_1}{\partial w_k} + b_1 = 0, \quad (16)$$

wobei $\frac{\partial H_0}{\partial J_k^*} = v_k^0$ gesetzt ist. Da a_1 und b_1 nach Voraussetzung rein periodische Funktionen der w_k sind, so sind die Beziehungen (16) genau von demselben Typus, wie sie immer in der Störungstheorie vorkommen, und gestatten also die Berechnung von A_1 und B_1 . Dabei bleibt noch in jedem Fall eine additive Konstante, d. h. Funktion der J_k^* allein willkürlich, so daß wir etwa

$$A_1 = A_{1,0} + \bar{A}_1, \quad B_1 = B_{1,0} + \bar{B}_1 \quad (17)$$

setzen können, wo $A_{1,0}$ und $B_{1,0}$ rein periodisch und durch (16) bestimmt sind, während die Konstanten \bar{A}_1 und \bar{B}_1 noch zu unserer Verfügung stehen. Dieser Punkt ist für die Fortsetzbarkeit des Verfahrens wesentlich.

Aus den von ξ^* und η^* freien Gliedern lassen sich wie sonst W_1 und S_1 als Funktionen der J_k^* und w_k berechnen, so daß sie für die nächste Näherung bekannt sind.

In 2. Näherung erhalten wir durch Nullsetzen der Koeffizienten von ξ^* und η^* in (15₂) unter Berücksichtigung von (17)

$$\left. \begin{aligned} \sum v_k^0 \frac{\partial B_2}{\partial w_k} + \frac{2}{2!} \sum_{kl} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k^* \partial J_l^*} \frac{\partial S_1}{\partial w_k} \frac{\partial B_1}{\partial w_l} + a_2 + (A_{1,0} + \overline{A_1})(a_1 + 2c_1) \\ + d_1(B_{1,0} + \overline{B_1}) = 0, \\ \sum v_k^0 \frac{\partial A_2}{\partial w_k} + \frac{2}{2!} \sum_{kl} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k^* \partial J_l^*} \frac{\partial S_1}{\partial w_k} \frac{\partial A_1}{\partial w_l} + b_2 + (A_{1,0} + \overline{A_1})d_1 \\ + (b_1 + 2c_1)(B_{1,0} + \overline{B_1}) = 0. \end{aligned} \right\} (18)$$

Jetzt bestimmen wir $\overline{A_1}$ und $\overline{B_1}$ derart, daß der Mittelwert der linken Seiten verschwindet, d. h. aus den linearen inhomogenen Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \sum_k \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k^* \partial J_l^*} \frac{\partial S_1}{\partial w_k} \frac{\partial B_1}{\partial w_l} + a_2 + A_{1,0}(a_1 + 2c_1) + B_{1,0}d_1 \\ + A_1(\overline{a_1 + 2c_1}) + \overline{B_1} \overline{A_1} = 0, \\ \sum_{kl} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k^* \partial J_l^*} \frac{\partial S_1}{\partial w_k} \frac{\partial A_1}{\partial w_l} + b_2 + A_{1,0}d_1 + B_{1,0}(b_1 + 2c_1) \\ + \overline{A_1} \overline{d_1} + \overline{B_1}(\overline{b_1 + 2c_1}) = 0, \end{aligned} \right\} (19)$$

(der Querstrich bedeute stets die Mittelung über $w_1 \dots w_{r-1}$). Damit haben dann die Gleichungen (18) denselben Charakter wie (16) usw.

Man sieht unmittelbar, wie sich das Verfahren fortsetzt, und daß in jeder Näherung alle Operationen ausführbar sind.

Die Beschränkung auf ein Variablenpaar ξ, η ist offensichtlich nebensächlich. Es geht alles auch für beliebig viele, genau wie hier gezeigt, ohne daß irgendwelche Komplikationen auftreten, wenn man als Transformationsfunktion den Ausdruck

$$S = \sum_{k=1}^{r-s} J_k^* w_k + S_0 + \sum_{i=r-s+1}^r \xi_i \eta_i^* + \sum_i \xi_i B^i - \sum_i \eta_i^* A^i$$

benutzt.

Wir hatten ferner zunächst vorausgesetzt, daß der Mittelwert der Koeffizienten von ξ, η in der Störungsfunktion 1. Ordnung verschwindet, damit die Gleichungen (16) integrierbar werden. Die Behandlung von (18) zeigt unmittelbar, wie zu verfahren ist, wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist. Man muß dann die Entwicklung von A und B nicht mit einem λ proportionalen Glied, sondern einem von λ unabhängigen konstanten Term beginnen lassen:

$$\begin{aligned} A &= A_0 + \lambda(A_{1,0} + \overline{A_1}) + \lambda^2(A_{2,0} + \overline{A_2}) + \dots, \\ B &= B_0 + \lambda(B_{1,0} + \overline{B_1}) + \lambda^2(B_{2,0} + \overline{B_2}) + \dots \end{aligned}$$

Hiermit wird aus (15₁) und (16)

$$\left. \begin{aligned} \sum \frac{\partial H_0}{\partial J_k^*} \left(\frac{\partial S_1}{\partial w_k} + (\xi^* + A_0) \frac{\partial B_{1,0}}{\partial w_k} - \eta^* \frac{\partial A_{1,0}}{\partial w_k} \right) + (\xi^* + A_0) a_1 \\ + (\eta^* + B_0) b_1 + c_1 (\xi^* + A_0)^2 + d_1 (\xi^* + A_0) (\eta^* + B_0) \\ + e_1 (\eta^* + B_0)^3 + \dots, \\ \sum v_k^0 \frac{\partial B_{1,0}}{\partial w_k} + a_1 + 2c_1 A_0 + d_1 B_0 + \dots = 0, \\ \sum v_k^0 \frac{\partial A_{1,0}}{\partial w_k} + b_1 + d_1 A_0 + 2e_1 B_0 + \dots = 0. \end{aligned} \right\} \quad \begin{array}{l} (15_1 a) \\ (16 a) \end{array}$$

Die A_0 und B_0 sind zwar von λ unabhängig, werden aber trotzdem in allen praktischen Fällen klein sein, da sie von der Größenordnung der Exzentrizitäten sind. Begnügt man sich, die Quadrate der letzteren mitzunehmen, was praktisch wohl meistens ausreicht (theoretisch kann man natürlich auch noch die höheren berücksichtigen), so sind die Gleichungen (16a) genau von demselben Typus wie (18) und auf dieselbe Weise zu behandeln. Dabei treten, wie aus (15₁a) hervorgeht, schon in 1. Näherung in der Energie eine Reihe neuer Terme auf.

Dies Ergebnis ist in verschiedener Hinsicht interessant und sei deshalb noch einmal hervorgehoben.

Haben die linearen Glieder in H_1 den Mittelwert 0, so schließt sich die betreffende periodische Lösung vollkommen an die Kreisbahn an, d. h. sie geht für $\lambda = 0$ in sie über [vgl. (14)]. Ferner genügt es, für die Energie in 1. Näherung mit Kreisbahnen zu rechnen, für die 2. sind die linearen Glieder mitzunehmen, für die 3. die quadratischen usw.

Ist der Mittelwert dagegen von 0 verschieden, so gibt es keine periodischen Lösungen, die direkt aus der Kreisbahn hervorgehen, sondern es ist bereits als ungestörte Bewegung eine Ellipse anzunehmen, und zwar eine solche mit ganz bestimmter von λ , d. h. den störenden Kräften, unabhängiger Exzentrizität, die sich zwangsläufig aus dem Verfahren ergibt [Bestimmung von A_0 und B_0 aus (16a)]. Wie an anderer Stelle an einem Beispiel gezeigt werden soll, ist dieses Resultat auch physikalisch einleuchtend. Man muß dabei von Anfang an alle Glieder in ξ, η mitnehmen, die man zu berücksichtigen wünscht, und zwar wesentlich mindestens die quadratischen, da ohne sie die periodische Lösung gar nicht zustande kommen kann.

Nachdem einmal die Transformation auf die neuen Variablen vorgenommen ist, lassen sich alle weiteren Fragen bezüglich der Stabilität und der Bewegungen in der Umgebung der periodischen Lösungen ebenfalls erledigen. Es ist jetzt die Methode der kleinen

Schwingungen um einen stationären Bewegungszustand (Équations aux variations), die Poincaré in Bd. I, Kap. IV seiner „Methodes nouvelles“ entwickelt, bis ins einzelne anwendbar.

Ferner kann der Fall eintreten, daß außer der Grenzentartung noch eine weitere Entartung in einem der in § 1 besprochenen Sinne zwischen den $w_1 \dots w_{r-1}$ hinzukommt. Dies verursacht jedoch nicht mehr die geringste Schwierigkeit. Es sind ja sowohl in den ξ , η -Gliedern, wie in den von ihnen freien stets die gleichen Kombinationen $\sum_k \nu_k^0 \frac{\partial S}{\partial w_k}$ und $\sum_k \nu_k^0 \frac{\partial A_2}{\partial w_k}$, die in gleicher Weise auftreten und demnach gleichzeitig entarten. Da nun die ξ , η -Glieder, wie wir gesehen haben, ganz getrennt für sich zu behandeln sind, so kann man für die übrigen nach Born und Pauli bzw. Bohlin verfahren, und führt man die entsprechenden Transformationen für die J_k aus, so haben sie in den Bestimmungsgleichungen für A_i und B_i denselben Erfolg, wie in denen für S_i und W_i .

Im Falle eigentlicher Entartung hat man also, wie bei Born und Pauli, l. c., S. 150ff. beschrieben, auch die Bestimmung von A_i und B_i sukzessive jedesmal in zwei bzw. drei Schritten auszuführen, derart, daß in der i -ten Näherung A_i als Funktion der nicht ausgearteten Winkelvariablen, A_{i-1} als Funktion der ausgearteten, und die Konstante \bar{A}_{i-1} als ein Mittelwert über alle Variable zu bestimmen ist. Da man eine solche Konstante bereits in der 1. Näherung zur Verfügung hat, so ist das Verfahren von Anfang an durchführbar und hängt nur von der Integration der säkularen Störungen der J_k und w_k ab.

Noch einfacher sind die Verhältnisse bei der zufälligen Entartung. Man bestimme die Werte der Phasenkonstanten $w_s^0 \dots w_{r-1}^0$ durch die Gleichungen

$$\overline{\frac{\partial H_{1,0}}{\partial w_{s+1}}} = 0, \dots \overline{\frac{\partial H_{1,0}}{\partial w_{r-1}}} = 0,$$

wobei die Mittelung nur über die $w_1 \dots w_s$ zu erstrecken ist. Diese Werte sind überall, also auch in (16) und (19), einzuführen und weiterhin als konstante Parameter zu behandeln. Um die Phasenbeziehungen festzulegen, braucht man sich um die ξ , η -Koordinaten überhaupt nicht zu kümmern. Das Störungsverfahren liefert alles weitere automatisch.

Durch das obige Verfahren ist zugleich ein direkter Existenzbeweis für die periodischen Lösungen erster Art von Poincaré erbracht, da alle Reihen konvergieren, sofern nur ein Variablenpaar J, w auftritt. Für die allgemeineren Fälle ist es natürlich nicht völlig streng, da dann die Reihen bekanntlich divergent werden, aber es

besitzt den Grad von Genauigkeit und Beweiskraft, wie er den astronomischen Methoden überhaupt innewohnt. Ferner möchte ich annehmen, daß diese Methode der Einführung von Variablen, die für bestimmte Werte der Integrationskonstanten konstant bleiben, sich noch wesentlich allgemeiner anwenden läßt und auch für die anderen Arten von periodischen Lösungen von Bedeutung ist. Einen Schritt in dieser Richtung bildet bereits die Behandlung der Systeme, in denen der Mittelwert der linearen Glieder in ξ, η nicht verschwindet, da sich hier die periodische Lösung an Ellipsenbahnen anschließt.

Es läßt sich jetzt auch das Verhältnis dieser Betrachtungen zur Quantentheorie genauer übersehen. Die Abtrennung der ξ, η -Variablen wirkt wie eine Art Separation. Die Lösung $\xi^* = 0, \eta^* = 0$ gilt für ganz beliebige Werte der übrigen Variablen, so daß diese zunächst für sich zu quanteln sind. Die Bewegung der r -ten Koordinate wird durch die Variationsgleichungen beschrieben und ist in 1. Näherung (d. h. natürlich nur, wenn sie stabil ist) eine kleine Schwingung. Da diese aber im ungestörten System das Quantum 0 hat, also nicht angeregt ist, so gilt dasselbe wegen des Adiabatensatzes auch im gestörten. Die Quantentheorie erzwingt also hier wie bei der Bohrlinschen Methode den einfachsten Bewegungstypus. Dabei sind stets durchaus ebensoviel Quantenbedingungen wie Freiheitsgrade vorhanden, wenn auch die zu den ξ, η gehörigen nicht explizite in Erscheinung treten.

Mit den hier gegebenen Überlegungen dürften zusammen mit den Arbeiten von Born und Pauli und Born und Heisenberg alle wesentlichen Fälle erschöpft sein, in denen eine Einführung von Winkelvariablen in sukzessiver Näherung nach Potenzen eines Parameters möglich ist. Es seien deshalb noch einmal die möglichen Entartungen mit den Methoden zu ihrer Behandlung zusammengestellt.

I. Eigentliche Entartung: Im ungestörten System bestehen lineare Beziehungen zwischen den Frequenzen identisch für alle Werte der J_k . Methode der säkularen Störungen.

II. Zufällige Entartung: Es besteht eine lineare Beziehung gerade für die Ausgangswerte der J_k . Bohrlinsche Methode.

III. Grenzentartung: Einige J_k nehmen die Grenzwerte einer Realitätsbedingung an, die entsprechenden w_k werden geometrisch unbestimmt. Methode der periodischen Lösungen.

Diese drei Fälle können sich noch in beliebiger Weise kombinieren, was jedoch keine neuen Schwierigkeiten verursacht.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Born für sein freundliches Interesse meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Das Quantenäquivalent bei der lichtelektrischen Leitung.

Von **B. Gudden** und **R. Pohl** in Göttingen.

Mit elf Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juli 1923.)

§ 1. Bei der lichtelektrischen Wirkung an festen und flüssigen Körpern hängt sowohl die Energie wie die Zahl der pro Calorie absorbierten Lichtenergie ausgelösten Elektronen von der Frequenz des Lichtes ab.

Die Energie der Elektronen erreicht bei der Absorption der Lichtfrequenz ν im Höchstfalle den Betrag des Planckschen Energiequantums $h\nu$: So hat Einstein¹⁾ Lenards „bahnbrechende Arbeit“ über die Energie der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen und ihre rätselhafte Unabhängigkeit von der Lichtintensität²⁾ gedeutet. Zahlreiche experimentelle Untersuchungen haben der Einsteinschen Deutung recht gegeben: Bei allen Versuchen erfüllen die beobachteten Energien der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen den Bereich zwischen Null und dem Planckschen $h\nu$.

Wie dagegen die Zahl der vom Licht ausgelösten Elektronen von der Frequenz des Lichtes abhängt, ist noch völlig unklar. Allerdings liegt es nahe, für diese Zahl das „Quantenäquivalent“ zu fordern,

d. h. $N = \frac{Q}{h\nu}$ Elektronen für die absorbierte Lichtenergie Q .

Die Beobachtungen geben im Höchstfalle selbst bei den großen Ausbeuten des selektiven Photoeffekts nur 3 Proz. des Quantenäquivalentes³⁾. Das bedeutet aber an sich noch keinen Widerspruch. Denn es ist immer wieder mit Nachdruck darauf hingewiesen worden, daß die üblichen Beobachtungsverfahren keineswegs die Zahl der vom Licht abgespaltenen Elektronen ergeben⁴⁾. Man erhält nur die Zahl derer, die durch die Oberfläche entweichen können. Diese Zahl hängt aber in größtem Maße von der Eindringungstiefe des Lichtes und von physikalischen Bedingungen an der Oberfläche ab, deren man bisher trotz aller Versuche nicht Herr geworden ist.

Viel schwerwiegender als die mangelnde Übereinstimmung der Äquivalentvoraussage mit den bisherigen Experimenten scheint uns

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) **17**, 132, 1905, § 8.

2) P. Lenard, ebenda (4) **8**, 149, 1902, § 25.

3) R. Pohl u. P. Pringsheim, Die lichtelektrischen Erscheinungen, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1914, S. 94.

4) Z. B. ebenda, S. 24, 98.

der grundsätzliche Einwand, daß diese Voraussage drei unbewiesene Voraussetzungen enthält. Diese Voraussetzungen sind:

1. Jeder $h\nu$ -Absorptionsprozeß liefert wirklich ein Elektron.
2. Der Prozeß liefert nur ein Elektron, statt seine Energie auf mehrere Elektronen zu verteilen.
3. Die experimentell beobachtete Verteilung der Energien auf alle Werte zwischen Null und $h\nu$ ist nur auf solche sekundären Vorgänge zurückzuführen, die nicht ihrerseits Elektronen liefern.

Bei dieser Sachlage ist es notwendig, die Frage nach dem Quantenäquivalent bei der lichtelektrischen Wirkung in festen und flüssigen Körpern experimentell zur Entscheidung zu bringen.

Eine solche Entscheidung war nicht möglich, solange nicht die oben genannten unklaren Bedingungen an der Oberfläche ausgeschaltet waren. Der Wunsch, uns von diesen frei zu machen, hat uns vor drei Jahren veranlaßt, die lichtelektrische Wirkung nicht mehr an der Oberfläche fester und flüssiger Körper, sondern im Innern von Kristallen zu untersuchen¹⁾.

Diese Versuche haben uns auf Umwegen zu den einfachen Erscheinungen der lichtelektrischen Leitung geführt. Dabei hat sich gezeigt, daß für die lichtelektrische Leitung in einem bestimmten Frequenzbereich das Quantenäquivalentgesetz wirklich erfüllt ist. Wir haben schon mehrfach auf die Tatsache hingewiesen²⁾, jedoch bisher kein Beobachtungsmaterial veröffentlicht, auf das sich unsere Aussage stützt.

Der Grund unseres Zögerns war der, daß unsere Messungen durch die Kleinheit der wenigen uns verfügbaren Kristalle beeinträchtigt waren, und wir hofften, im Besitz größerer Kristalle bessere Messungen vorlegen zu können. Diese Hoffnung hat sich bisher nicht erfüllt. Unsere Versuche, das erforderliche reine Kristallmaterial synthetisch zu züchten, kommen nicht recht vom Fleck. Wir haben uns daher entschlossen, bei der Wichtigkeit, die dem Quantenäquivalentsatz zukommt, unsere Zahlen in der jetzigen Form vorzulegen.

§ 2. Wir dürfen als bekannt voraussetzen, daß der gesamte lichtelektrische Strom sich in zwei Bestandteile zerlegen läßt: 1. den Primärstrom, der die Wanderung der unmittelbar vom Licht abgespaltenen Träger darstellt, 2. den Sekundärstrom, dessen Ursache man

¹⁾ B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. Phys. **1**, 365, 1920, § 9.

²⁾ B. Gudden u. R. Pohl, Phys. ZS. **22**, 529, 1921, § 10; ZS. f. techn. Phys. **3**, 199, 1922.

kurz als eine Änderung des spezifischen Widerstandes bezeichnen kann¹⁾).

Um die Gültigkeit des Quantenäquivalentsatzes zu prüfen, ist es notwendig, für möglichst reine und einheitliche Kristalle die Sättigungswerte des lichtelektrischen Primärstromes, bezogen auf gleiche absorbierte Lichtenergie, in Abhängigkeit von der Lichtfrequenz zu untersuchen. Diese Aufgabe wäre sehr einfach, wenn nicht die Sonderbedingung hinzukäme, daß die Messungen in Gebieten schwacher optischer Absorption ausgeführt werden müssen. Denn in Gebieten starker optischer Absorption versagen die Methoden der lichtelektrischen Leitung.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt in drei Schritten:

1. wird für eine beliebige Spannung die spektrale Verteilung des Primärstromes für gleiche auffallende Lichtintensität ermittelt;
2. wird für eine günstig gelegene Wellenlänge die pro cal auffallender Lichtenergie im gesättigten Primärstrom bewegte Elektrizitätsmenge in Coulomb ermittelt;

3. wird die spektrale Verteilung der Lichtabsorption gemessen.

Daß wir die spektrale Verteilung nicht unmittelbar bei Sättigung im absoluten Maße messen, hat praktische Gründe. Die hohen Sättigungsfeldstärken gefährden das wertvolle Kristallmaterial. Absolute Messungen stellen Anforderungen an die Konstanz und Intensität der Lichtquelle, die nur für wenige Wellenlängen erfüllt sind.

Dem von uns gewählten Weg liegen zwei Voraussetzungen zugrunde:

1. Die Sättigungskurve des Primärstromes ist von der Lichtfrequenz unabhängig, man erhält für jede Spannung die gleiche spektrale Verteilung.

2. Der Primärstrom ist für jede Spannung, nicht nur für die der Sättigung, der Lichtintensität proportional. Es ist daher zulässig, bei jeder Lichtintensität und Spannung das Verhältnis Coul./cal für verschiedene Lichtfrequenzen zu bilden.

Bei der grundsätzlichen Wichtigkeit dieser beiden Tatsachen²⁾ halten wir es für notwendig, sie noch durch einige neuere Messungen

¹⁾ B. Gudden u. R. Pohl, *ZS. f. Phys.* **6**, 248, 1921; **16**, 170, 1923.

²⁾ Beobachter, die den lichtelektrischen Sekundärstrom untersuchen, finden im Gegensatz zum Primärstrom starke Abhängigkeit der spektralen Verteilung von der benutzten Spannung und Lichtintensität. Sie suchen sich häufig dadurch zu helfen, daß sie die Ströme bei gleicher auffallender Lichtenergie verschiedener Frequenzen vergleichen. Unseres Erachtens lassen sie dabei außer acht, daß es lediglich auf die räumliche Dichte der absorbierten Lichtenergie ankommt.

zu belegen. Dazu bringen wir in Fig. 1 und 2 Messungen an Zinkblende. — Fig. 1 vergleicht die Sättigungskurve bei zwei etwa symmetrisch zum Maximum gelegenen Wellenlängen. $\lambda = 436 m\mu$ wird beim Durchgang durch 1 mm nur auf 88 Proz. geschwächt, $\lambda = 334 m\mu$ dagegen auf rund 10^{-10} . Die Lichtintensitäten sind so abgeglichen, daß für eine mittlere Spannung der Primärstrom identisch ist. Es wird dann umschichtig mit beiden Wellenlängen belichtet und dabei die Spannung stufenweise vergrößert und verkleinert. Die Übereinstimmung der Primärströme bleibt bei allen Spannungen erhalten. Der Wechsel der Wellenlängen erfolgte im Doppelmonochromator¹⁾ durch Verschiebung des Mittelspaltes, während alles übrige stehen blieb.

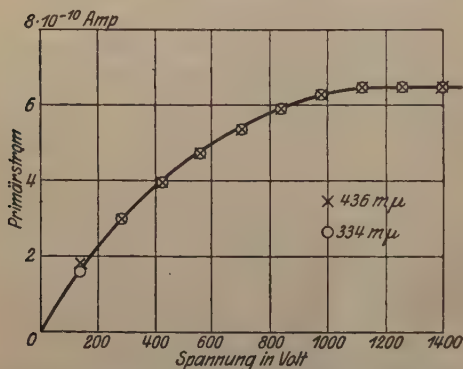


Fig. 1. Zinkblende. Gleichheit der Sättigungskurve für eine schwach ($436 m\mu$) und eine stark ($334 m\mu$) absorbierte Wellenlänge.

Fig. 2 zeigt die Energieproportionalität auch für eine Spannung unterhalb der Sättigung und bedarf keiner näheren Erläuterung.

Die eigentlichen Messungen über das Quantenäquivalent haben wir an Diamant und Zinkblende durchgeführt. Die Messungen am Diamant bringen wir in den §§ 3 bis 5, die am ZnS in §§ 6 und 7. Etliche Messungen an Zinnober, die das Quantenäquivalent stützen,

aber nicht so wie die am Diamant und am ZnS beweisen, bringen wir in einer gesonderten Mitteilung in anderem Zusammenhang.

§ 3. Messungen am Diamant. Für unseren besten Kristall, den wir bereits 1920 als Nr. 1 untersucht haben²⁾, liegen nunmehr drei verschiedene Untersuchungen der spektralen Verteilung, bezogen auf auffallende Lichtenergie, vor.

I. Unsere erste im Querfeld 1920 im Bereich von 254 bis $578 m\mu$ ³⁾.

II. Eine von F. Müller im Querfeld 1922 im Bereich von 186 bis $436 m\mu$.

III. Eine neue von uns im Längsfeld im Bereich von 214 bis $578 m\mu$.

¹⁾ H. Lehmann, Ann. d. Phys. (4) 5, 633, 1901, Fig. 1. G. Rudert, ebenda 31, 559, 1910, Fig. 3. Diese Arbeiten sind offenbar von P. H. van Cittert, Physica 3, 181, 1923, übersehen worden.

²⁾ B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. Phys. 3, 123, 1920, Fig. 1.

³⁾ B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. techn. Phys. 3, 199, 1922.

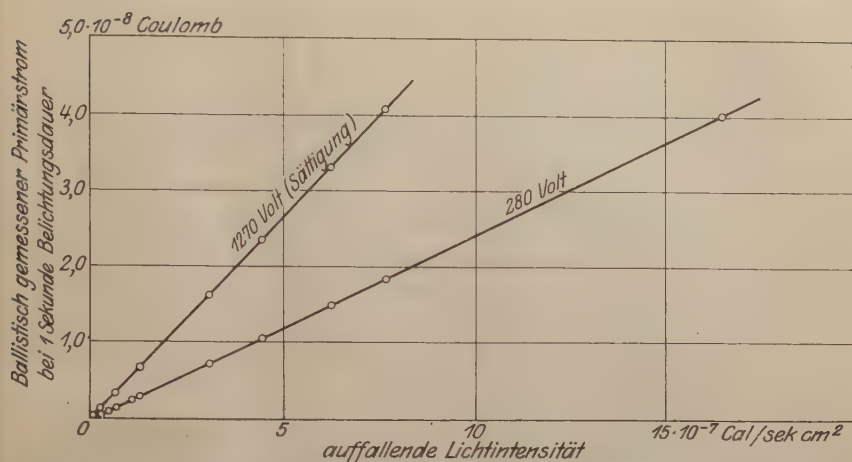


Fig. 2. Zinkblende. Energieproportionalität des Primärstroms bei verschiedenen Spannungen. 1,3 mm dick, belichtete Fläche 25 qmm, $\lambda = 436 \text{ m}\mu$.

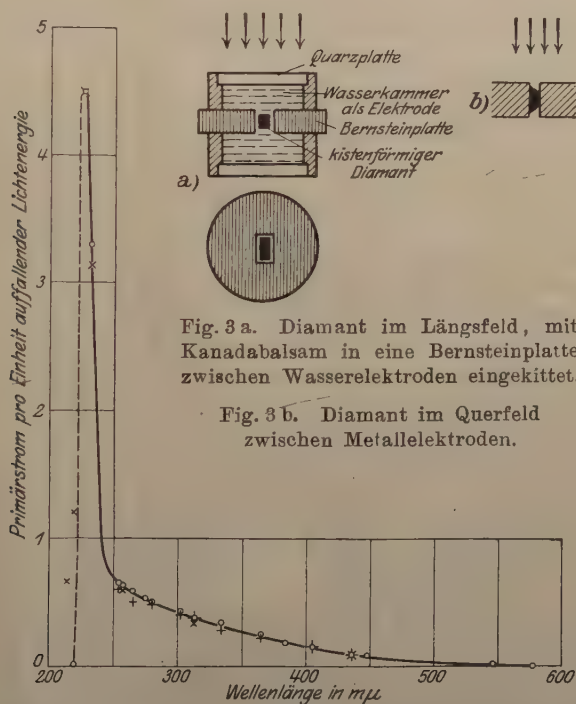


Fig. 3 a. Diamant im Längsfeld, mit Kanadabalsam in eine Bernsteinplatte zwischen Wasserelektroden eingekittet.

Fig. 3 b. Diamant im Querfeld zwischen Metallelektroden.

Fig. 3. Diamant. 1,02 mm dick. Spektrale Verteilung des auf auffallende Lichtenergie bezogenen Primärstromes.

+ Reihe I, 1920. × Reihe II, 1922. ○ Reihe III, 1923.

Die Ergebnisse der drei Untersuchungen sind in Fig. 3 vereinigt wiedergegeben. Die Ordinatenmaßstäbe sind dabei passend gewählt.

Die Übereinstimmung in der relativen Lage der Punkte ist zwischen $226\text{ m}\mu$ und $436\text{ m}\mu$ durchaus befriedigend. Merbliche Abweichungen bestehen bei den ganz kurzen und den ganz langen Wellen. Da jedoch die Reihen I und II mit einfacher, III mit doppelter spektraler Zerlegung durchgemessen sind, ferner auch die Feldverteilung im Längsfeld mit Wasserkontakten (vgl. Fig. 3a) zuverlässiger ist, als bei den immerhin unsicheren Metallkontakten im Quersfeld, geben wir den Ergebnissen der Reihe III den Vorzug. Für unsere Fragestellung sind überdies die betreffenden Spektralgebiete ohne Belang. Daß endlich Reihe I bei $254\text{ m}\mu$ bis $300\text{ m}\mu$ etwas kleinere Werte zeigt, mag mit dem ungünstigen Einfallswinkel des Lichtes (45° vgl. Fig. 3b) an dem damals noch nicht kistenförmig geschnittenen Kristall zusammenhängen.

Selbst im roten Licht $\lambda > 620\text{ m}\mu$ ist der Diamant noch lichtelektrisch erregbar, doch ist bei monochromatischer Belichtung die Wirkung galvanometrisch nicht mehr quantitativ faßbar.

Als Lichtquelle dienten neben der Hg-Lampe Funken von Cd, Al, Zn und Ca. Bei der Messung im Längsfeld wurde mit rotem Licht überlagert, um die Ausbildung von positiven Raumladungen zu verhindern und den positiven Anteil des Primärstromes mit zu messen¹⁾.

Sehr bemerkenswert und für unsere Fragestellung besonders günstig ist der langsame, über mehr als eine volle Oktave sich erstreckende Anstieg der lichtelektrischen Ausbeute am Diamanten.

§ 4. Nach dieser Bestimmung der spektralen Verteilung unterhalb der Sättigungsspannung kommt nun der zweite Schritt: Messung des Sättigungswertes für eine günstig gelegene Wellenlänge.

Es ist zu Absolutbestimmungen nötig, den Kristall in ein homogenes monochromatisches Lichtbündel konstanter und genau meßbarer Lichtenergiedichte zu bringen. Mit Funkenlicht oder Kohlebogen ist das nicht zu erreichen. Wolframspiraldrabt- oder Wolframbogenlampen haben zu geringe Intensität in den im Diamant noch gut wirksamen Spektralbereichen. Bleibt somit nur die Quarz-Hg-Lampe. Deren kurzwelligste (also beim Diamant wirksamste) Linie genügender Intensität war $313\text{ m}\mu$. Für diese Wellenlänge wurde die Bestimmung durchgeführt.

Wir bringen in Fig. 4 die zugrunde liegenden ballistischen Messungen ausführlich, um ein Beispiel dafür zu geben, wie auch

¹⁾ B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. Phys. 16, 170, 1923, § 4.

am Diamant die von uns zuerst für Zinkblende gegebene Scheidung von Primär- und Sekundärstrom sich bewährt:

Bis zur Spannung von 1440 Volt wachsen die ballistischen Ausschläge proportional der Belichtungsdauer, d. h. der Strom ist konstant; es liegt reiner Primärstrom vor. Bei 1600 Volt dagegen wachsen die ballistischen Ausschläge rascher als zeitproportional, d. h. dem Primärstrom überlagert sich ein zunächst proportional der Zeit wachsender Sekundärstrom. Die aus den Werten der Fig. 4 ermittelte Sättigungskurve ist in Fig. 5 wiedergegeben.

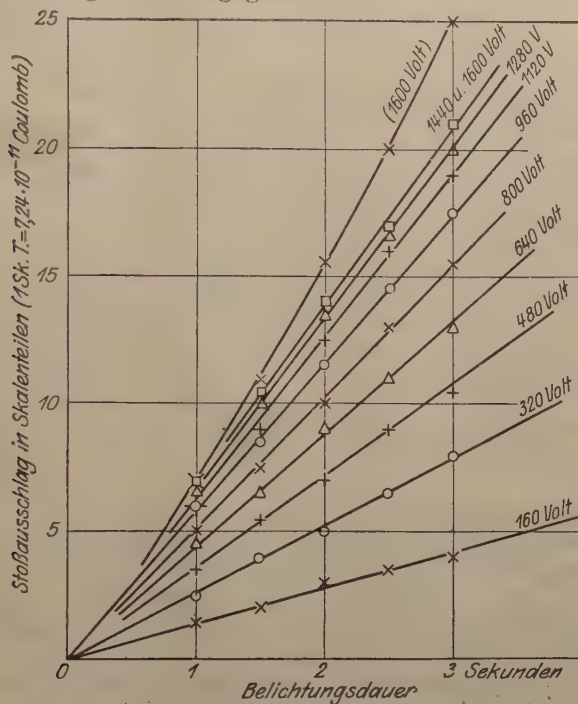


Fig. 4. Diamant im Längsfeld. 1,02 mm dick, $\lambda = 313 \text{ m}\mu$.

Sättigungsspannung ist rund 1500 Volt, Sättigungsfeldstärke rund 15000 Volt/cm, Sättigungsstrom $5 \cdot 10^{-10}$ Amp. Die mikroskopisch ausgemessene belichtete Fläche des Diamanten war 2,8 qmm. Die mit einer Thermosäule von Zeiss an der Stelle des Kristalls in einem homogenen Lichtbündel von 4 cm Durchmesser bestimmte Lichtenergiedichte war $4,75 \cdot 10^{-7} \text{ cal/sec cm}^2$. Demnach ist die auf den Diamant auffallende Lichtenergie $1,33 \cdot 10^{-8} \text{ cal/sec}^1$ und die Sättigungs-

¹⁾ Streng genommen ist es nicht gleichgültig, ob, wie hier, Eintritt aus Luft unmittelbar angenommen wird, oder wie bei der wirklichen Messung unter

ausbeute wird $\frac{5 \cdot 10^{-10}}{1,33 \cdot 10^{-8}} = 0,0376 \text{ Coul./cal.}$ Die Unsicherheit dieses Wertes veranschlagen wir auf etwa $\pm 10 \text{ Proz.}$

Vereinigt man dies Ergebnis mit den Messungen der Fig. 3, so bekommt man das Bild der spektralen Verteilung, bezogen auf auffallende Lichtenergie, nunmehr in absolutem Maße. Man findet die Zahlen in der 5. Spalte der Tabelle 1 und in der unteren Kurve der Fig. 7 (•).

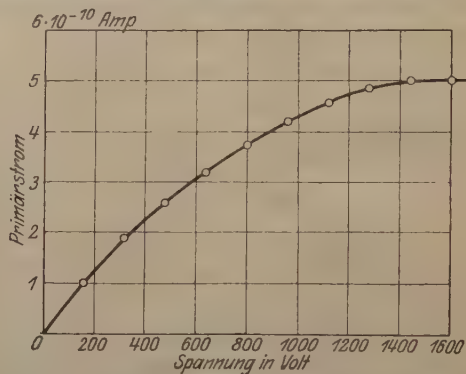


Fig. 5. Diamant. Aus den Werten der Fig. 4 folgende Sättigungskurve.

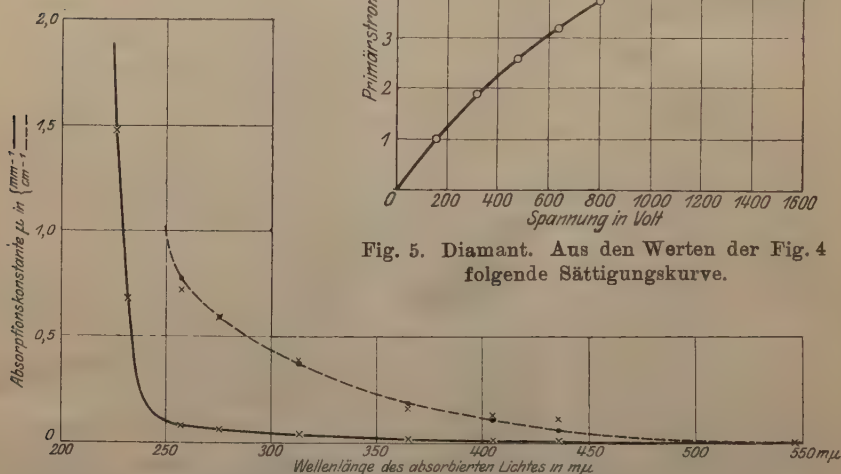


Fig. 6. Optische Absorption des Diamanten.

× Messungsergebnisse von F. Peter. • aus lichtelektrischer Leitung erschlossen.

§ 5. Als dritter und letzter Schritt bleibt nun die Berechnung der absorbierten Bruchteile des auffallenden Lichtes. Die optische Absorption des gleichen Diamanten ist kürzlich von F. Peter¹⁾ gemessen worden. Die von ihm angegebenen Absorptionskonstanten μ in mm^{-1} bzw. cm^{-1} sind in Fig. 6 wiedergegeben. Die Werte bei 365 und 436 $\text{m}\mu$ passen sich einer monotonen Krümmung der Absorptionskurve, wie sie etwa durch die gestrichelte Kurve angegeben

Zwischenschaltung von Quarz und Wasser; die Abweichung macht jedoch nur rund 5 Proz. aus und ist überdies im ganzen Spektrum ziemlich konstant; da überdies sehr wahrscheinlich dem infolge der Einschaltung erzielten Lichtgewinn in schwer schätzbarer Weise auch ein Lichtverlust durch vermehrte Zerstreuung entgegensteht, haben wir diese Umrechnung unterlassen.

¹⁾ F. Peter, ZS. f. Phys. 15, 358, 1923.

ist, nur schlecht an. Die scheinbar großen Abweichungen liegen jedoch in den tatsächlichen Fehlergrenzen, da es sich um Differenzmessungen handelt.

Immerhin nehmen wir zunächst die Peterschen Beobachtungspunkte als richtig an und berechnen die absorbierten Bruchteile des auffallenden Lichtes zu

$$\vartheta = (1 - r) (1 - e^{-\mu d}) (1 + r e^{-\mu d} + r^2 e^{-2\mu d}),$$

wo r das Reflexionsvermögen $\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$, d die Kristalldicke ist.

Wir erhalten dann folgende Tabelle 1.

Tabelle 1.

Wellenlänge λ	Absorptionskonstante μ (nach F. Peter)	In 1,02 mm Schichtdicke absorbiierter Bruchteil des auffallenden Lichtes ϑ	Faktor zur Umrechnung von auffallender auf absorbierte Lichtenergie $f=1/\vartheta$	Im Primärstrom bewegte Elektrizitätsmenge pro Einheit	
				auffallender	absorbierter
				Lichtenergie	
$m\mu$	mm^{-1}			Coul./cal	Coul./cal
226	1,477	0,64	1,56	0,45	0,70
231/2	0,678	0,435	2,3	0,33	0,76
257	0,072	0,0681	14,65	0,060	0,88
275	0,059	0,0546	18,3	0,051 ₅	0,945
313	0,039	0,0384	26,0	0,0376	0,98
365	0,016	0,0158	63	0,022 ₅	1,42
405	0,013	0,0131	76	0,0145	1,10
436	0,011	0,0107	93,5	0,0085	0,795

Die so erhaltenen Ausbeuten für absorbierte Energie sind in Fig. 7 mit \times eingetragen. Man erkennt, daß die Werte sich von 226 $m\mu$ bis 405 $m\mu$ ab befriedigend einer proportional der Wellenlänge ansteigenden Geraden anschmiegen. Die größten Abweichungen finden wir gerade bei den beiden Wellenlängen (365 $m\mu$ und 436 $m\mu$), deren Absorptionskonstante zweifellos besonders ungenau bestimmt ist. Fordern wir umgekehrt, daß alle Ausbeuten in Strenge auf einer solchen Geraden (+) liegen (226 $m\mu$ ausgenommen) und berechnen nun umgekehrt aus dieser Forderung die Absorptionskonstanten, so erhalten wir die in Fig. 6 durch Punkte \bullet gekennzeichneten Werte. Offenbar haben diese Werte nach Lage der Kurve sehr viel mehr Wahrscheinlichkeit für sich. Unsere Auffassung, daß die auf absorbierte Lichtenergie bezogenen Ausbeuten proportional der Wellenlänge wachsen, wird damit zur praktischen Gewißheit.

Berechnet man aus der Neigung der Geraden den Wert für das Plancksche h , so findet man $6,8 \cdot 10^{-27}$ erg sec. Also eine Übereinstimmung, die vollauf befriedigen muß.

§ 6. Messungen am ZnS. Vielleicht nicht die gleiche Beweiskraft wie die Messungen am Diamanten haben unsere Untersuchungen an Zinkblende, da der Gang der Absorption sich nur über das Frequenzintervall 4:5 gegenüber 1:2 beim Diamanten erstreckt. Dafür bestand aber bei Zinkblende der Vorteil, mehr Material untersuchen und vergleichen zu können.

Unsere besten Stücke waren zwei klar durchsichtige Platten von 0,60 und 1,015 mm Dicke und rund 10 qmm nutzbarer Fläche; die Platten waren aus dem gleichen einheitlichen Kristall geschnitten und beiderseits poliert. Sie hatten etwa den Farbton schweren, noch nicht gelben Flintglases.

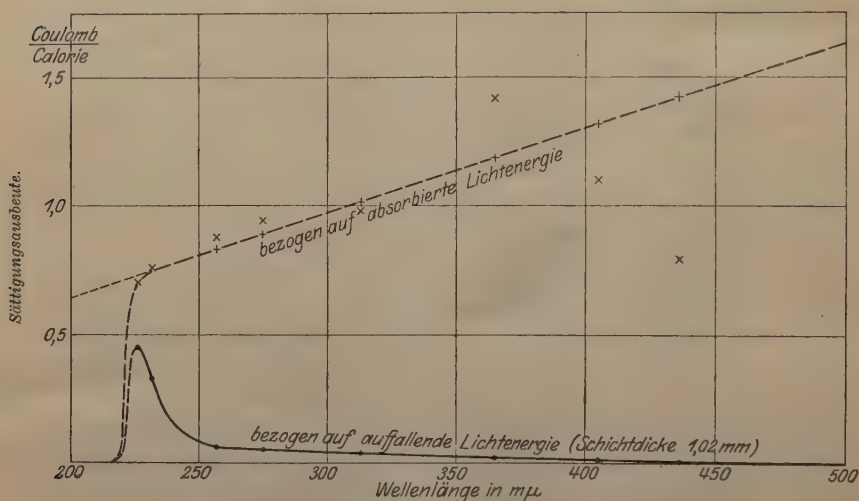


Fig. 7. Diamant.

Die spektrale Verteilung der lichtelektrischen Ausbeute für auffallendes Licht wurde im Längsfeld wieder mit überlagerndem roten Licht gemessen. Die Platten waren mit Kanadabalsam auf Bernsteinträger gekittet; Wasserelektroden und Quarzfenster wie beim Diamanten.

Die Wellenlängen 313, 334, 365, 405, 436, 546 mμ wurden im doppelt zerlegten Licht einer Hg-Lampe untersucht, außerdem der Wellenbereich 410 bis 490 mμ im kontinuierlichen Spektrum einer Wolframspiraldrahtlampe bei Zerlegung mit einem lichtstarken Dreiprismenapparat von Steinheil. Unterhalb von 410 mμ reichte die Lichtenergie nicht mehr aus. Oberhalb von 490 mμ ist die Lichtabsorption der Zinkblende schon zu gering. Die Beobachtungspunkte lagen in je rund 2 mμ Abstand. Trotzdem waren keine Selektivitäten

zu erkennen. In Fig. 8 sind nur die Mittelwerte von 10 zu 10 $m\mu$ als \bullet eingetragen.

Verglichen mit dem Diamant, haben wir in Fig. 8 einen viel schmaleren Empfindlichkeitsbereich und ein breiteres Maximum. Auch Zinkblende ist von rotem Licht ($\lambda > 620 m\mu$) noch erregbar, jedoch in geringerem Maß als Diamant, trotz der viel langwelligeren Lage der Eigenabsorption.

Die Bestimmung des uns hier unwichtigen Beobachtungspunktes bei $\lambda = 334 m\mu$ ist aus technischen Gründen recht unsicher und wahrscheinlich zu hoch.

Die absolute Sättigungsausbeute wurde für 436 $m\mu$ bestimmt und ergab 0,11 Coul./cal mit einer Unsicherheit von ± 10 Proz.

§ 7. Der letzte Schritt war die Bestimmung der optischen Absorption. Sie vereinfachte sich in diesem Fall gegenüber der Be-

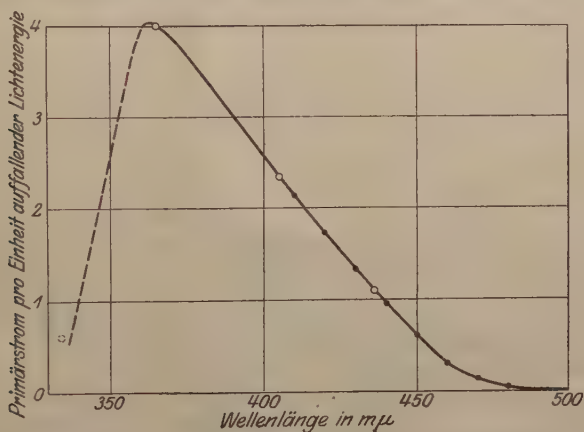


Fig. 8. Zinkblende, 0,60 cm dick. ○ Hg-Linien, ● kontinuierliches Spektrum.

stimmung am Diamant, weil das gleiche Material in zwei Schichtdicken vorlag (0,60 und 1,015 mm). Das Verhältnis der durchgelassenen Lichtenergien lieferte also unmittelbar $e^{-\mu(1,015 - 0,60)}$ und daraus μ in mm^{-1} . Für die Hg-Linien 365, 405 und 436 $m\mu$ ließ sich mittels einer lichtelektrischen Zelle das Verhältnis und somit μ mit ausreichender Genauigkeit bestimmen. Kurzwelligere Hg-Linien werden nicht mehr durch die vorliegenden Schichtdicken hindurchgelassen, für längere Wellen $> 436 m\mu$ steht nur die Wolframlampe als genügend konstant zur Verfügung. Ihre Intensität ist jedoch in diesem Spektralbereich schon so gering, daß trotz Häufung der Beobachtungen die Genauigkeit nicht auf mehr als ± 2 Proz. gebracht werden konnte. Wir sind daher nur in der Lage, die optische Absorption unserer

Zinkblende für längere Wellen als $436\text{ m}\mu$ ihrem allgemeinen Verlauf nach anzugeben. Fig. 9 zeigt die gemessenen Verhältniswerte und ihren zwanglosen Ausgleich durch eine Kurve. Für den Verlauf der Absorptionskurve unterhalb $365\text{ m}\mu$ wurden in folgender Weise Anhaltspunkte gewonnen. Die ZnS-Platten wurden vor dem Spalt eines Hilgerschen Quarzspektrographen befestigt und dieser durch ein Uviolfilter mit einer Kohlenbogenlampe belichtet. Die Lage der Absorptionskante wurde dann auf der photographischen Platte für verschiedene Schichtdicken¹⁾ und Intensitäten ausgemessen. In dem in

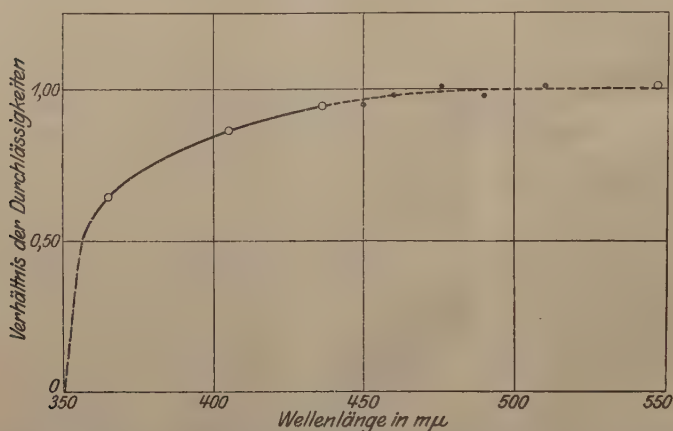


Fig. 9. Verhältnis der durch zwei Zinkblendeplatten von 0,60 und 1,015 mm Dicke durchgelassenen Lichtenergien.

	Wellenlänge	Verhältnis	
○ Hg-Lampe.	365 $\text{m}\mu$	0,645	
	405 "	0,865	● Wolframbogenlampe.
	436 "	0,943	
	546 "	1,015	

Frage kommenden Bereich von 350 bis $365\text{ m}\mu$ war sowohl Lichtintensität wie Plattenempfindlichkeit in erster Näherung konstant, und die Beobachtung der Wellenlängen, für die jeweils die Schwärzung der Platte unmerklich wurde, lieferte bei verschiedener Schichtdicke unmittelbar das Verhältnis der Absorptionskonstanten und bei verschiedener Lichtintensität die Differenz der Absorptionskonstanten. Ausgehend von der bekannten Absorptionskonstante bei $365\text{ m}\mu$, konnte auf diese Weise der Verlauf bis $350\text{ m}\mu$ genügend genau

¹⁾ An der Platte von 0,60 mm war durch eine Spaltung am Rand noch eine Stufe von 0,315 mm Dicke; durch Überlagerung beider Platten stand noch 1,6 mm zur Verfügung.

ermittelt werden. Die so ermittelten Absorptionskonstanten sind in Fig. 10 wiedergegeben.

Um aus den bekannten Absorptionskonstanten die absorbierten Bruchteile des auffallenden Lichtes zu berechnen, ist die Kenntnis der Brechungsexponenten nötig. Wir entnahmen sie Messungen von M. Mell¹⁾, die uns Prof. O. Weigel, Marburg, freundlichst schon vor der Veröffentlichung zur Verfügung stellte. Da es uns nur auf die beiden ersten Dezimalen ankam, war eine Extrapolation bis $365\text{ m}\mu$ unbedenklich. Die in der gleichen Arbeit angegebenen qualitativen Absorptionsmessungen waren dagegen für uns nicht verwendbar, da Frl. Mell wesentlich weniger reine Kristalle als unsere untersucht hat. Denn es berechnet sich beispielsweise aus den Angaben Frl. Mells für $436\text{ m}\mu$ eine rund fünfmal größere Absorptionskonstante, als wir sie bei unseren besten Stücken haben. Das hindert aber nicht

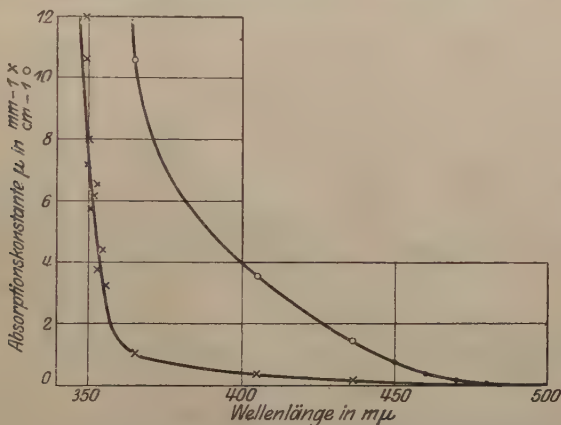


Fig. 10. Optische Absorption der Zinkblende.

Die Punkte \bullet sind rückwärts aus der lichtelektrischen Leitung erschlossen.

die Verwendung der gemessenen Brechungsindizes, da diese durch derartige Verunreinigungen erfahrungsgemäß erst in der 3. oder gar 4. Dezimale beeinflusst werden.

Unter Benutzung der genannten Zahlen kommen wir jetzt zur Tabelle 2, soweit ihre Zahlen nicht schräg gedruckt sind.

Für die Wellenlängen 405 und $436\text{ m}\mu$, deren schwache Absorption noch zuverlässig meßbar ist, finden wir einen h -Wert, der nur 5 Proz. von dem richtigen abweicht. Die weit stärker absorbierte Wellenlänge $365\text{ m}\mu$ liefert einen sichtlich zu hohen Wert. Wir befinden

¹⁾ ZS. f. Phys. 16, 229, 1923.

Tabelle 2.

Wellenlänge λ	Absorptionskonstante μ	In 0,60 mm Schichtdicke absorbiertes Bruchteil des auffallenden Lichtes ϑ	Faktor zur Umrechnung von auffallender auf absorbierte Lichtenergie $f = 1/\vartheta$	Im Primärstrom bewegte Elektrizitätsmenge pro Einheit		Ergibt ein Plancksches h
				auffallender	absorbierter	
				Lichtenergie		
$m\mu$	mm^{-1}			Coul./cal	Coul./cal	
334	> 10	0,77	1,30	$< 0,06$	$< 0,08$	—
365	1,058	0,42	2,38	0,40	0,95	—
405	0,355	0,18 ₃	5,47	0,235	1,285	7 · 10 ⁻²⁷
436	0,142	0,079 ₅	12,6	0,11	1,385	
450	0,073	0,042	23,8	0,0605	1,44	7
460	0,034	0,020	50	0,0296	1,48	
470	0,014 ₃	0,008 ₅	11,8	0,0128	1,51	
480	0,004 ₇	0,0028	35,7	0,00432	1,54	

uns schon am Anfang des Gebietes, in dem die lichtelektrische Leitung verschwindet. Vgl. § 9.

Für die Wellenlängen größer als 450 $m\mu$ war die Absorptionskonstante auch durch Häufung der Beobachtungen nicht genauer zu messen, als die Punkte • in Fig. 9 zeigen. Die verfügbaren Schichtdicken waren bei dieser schwachen Absorption zu klein.

Deswegen haben wir umgekehrt den für $\lambda = 436 m\mu$ ermittelten h -Wert 7 · 10⁻²⁷ benutzt, um rückwärts aus den Beobachtungen der lichtelektrischen Primärströme die Absorptionskonstanten der Zinkblende für diesen Spektralbereich zu berechnen. Diese Rechnungen führen zu den schräg gedruckten Zahlen der Tabelle 2.

Diese Werte für μ sind in Fig. 10 als • eingetragen und passen sich völlig ungezwungen den von 365 bis 436 $m\mu$ zuverlässig gemessenen Absorptionswerten ○ an. Ebenso liegen sie auf der gestrichelten Ausgleichskurve in Fig. 9.

Das lichtelektrische Verfahren der Absorptionsmessung ist, wenn überhaupt anwendbar, dem optisch-photometrischen in diesen Gebieten schwächster Absorption offenbar weit überlegen.

§ 8. Die Gültigkeit des Quantenäquivalentsatzes bei der Zinkblende läßt sich noch auf einem weiteren Wege erhärten: Sie läßt die spektrale Verteilung, bezogen auf auffallende Lichtenergie, für Kristallplatten anderer Dicke vorher berechnen. In Fig. 11 ist das Ergebnis für 1,015 und 5 mm Dicke gestrichelt eingezeichnet. Für die 1,015 mm dicke Platte liegen genaue Messungen vor. Die gute Übereinstimmung mit der Rechnung zeigen die Beobachtungspunkte +. Reine Zinkblende in 5 mm dicker Schicht haben wir nur im Querschnitt untersuchen können. Die spektrale Verteilung entsprach dabei

völlig der berechneten, doch haben wir aus rein äußerlichen technischen Schwierigkeiten von der Messung der absoluten Werte Abstand genommen.

Das in den §§ 6 und 7 mitgeteilte Beobachtungsmaterial gibt nur unsere vollständigste Meßreihe an unseren beiden besten ZnS-Kristallen.

Auch noch bei vier anderen Kristallen entsprechender Reinheit konnte, wenn auch infolge ungeeigneteren Materials mit geringerer Genauigkeit und teilweise ohne Absorptionsmessungen am gleichen Kristall, die absolute Sättigungsausbeute für 436 m μ in richtiger

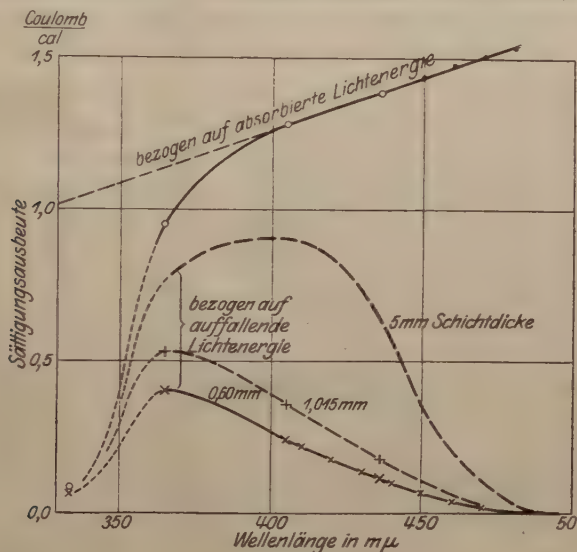


Fig. 11. Zinkblende.

Sättigungsausbeute. Einfluß der Schichtdicke auf die Kurvenform.

Größenordnung bestimmt werden. Die auf absorbierte Energie umgerechneten Werte ergeben 0,5 bis 1 Äquivalent.

Wir sehen daher auch in unseren Messungen an Zinkblende den Beweis für die Gültigkeit des Quantenäquivalentsatzes.

§ 9. Wir finden aus den obigen Messungen, daß in Gebieten schwacher optischer Absorption ($\mu < 1 \text{ mm}^{-1}$) jedes absorbierte Lichtquant ein Elektron zum lichtelektrischen Primärstrom liefert. In auffälligem Gegensatz dazu steht der starke Abfall der Elektronenausbeute bei wachsender Lichtabsorption ($\mu > 1$). Die Absorption steigt noch außerordentlich weiter an, μ erreicht „metallische“ Werte der Größenordnung 10^4 . In diesem ganzen Gebiet ist aber licht-

elektrischer Primärstrom überhaupt nicht mehr mit Sicherheit nachweisbar.

Die Deutung hängt unseres Erachtens aufs engste mit der Frage zusammen, wie das langwellige Auslaufen der optischen Absorptionsbande zustande kommt. Es kann sich um das asymptotische Ende einer Wahrscheinlichkeitskurve handeln. Es kann aber auch von denjenigen Gitteratomen herrühren, die sich an Orten der stets vorhandenen Gitterstörungen befinden. Im letzteren Fall müßte dies langwellige Ende beim mathematisch vollkommenen Gitter fehlen.

Es mag sein, daß gerade solche gestörte Bindungen die Bedingungen liefern, unter denen ein vom Licht angehobenes Elektron von seinem Mutteratom völlig frei werden und im äußeren elektrischen Felde abwandern kann.

§ 10. Zusammenfassung. Die Arbeit bringt Zahlenmaterial zum Quantenäquivalentgesetz bei der lichtelektrischen Leitung.

Die lineare Frequenzabhängigkeit der Elektronenausbeute wird beim Diamant von rund 225 bis 450 $m\mu$, bei Zinkblende von 405 bis 489 $m\mu$ geprüft.

Für das Plancksche h wird übereinstimmend $7 \cdot 10^{-27}$ erg.sec gefunden.

Göttingen, I. Physikal. Institut der Universität, Juli 1923.

Notiz über das Gitter des Triphenylmethans.

(Bemerkungen zur Arbeit von K. Becker und H. Rose¹⁾).

Von **H. Mark** und **K. Weissenberg** in Berlin-Dahlem.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem.)

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1923.)

Der Befund von K. Becker und H. Rose, daß sich beim Triphenylmethan drei Molekeln im Elementarkörper befinden, schien uns widerspruchsvoll zu sein, da aus drei gleichwertigen Bausteinen (Triphenylmethanmolekeln) ein Elementarkörper mit rhombischer Symmetrie nach der Strukturtheorie nicht aufgebaut werden kann und die Annahme einer derartigen Ungleichwertigkeit der Molekeln durch nichts begründet erschien. Es ist auch leider in der zitierten Arbeit auf die Merkwürdigkeit dieses Befundes nicht eingegangen, sondern es sind lediglich eine Reihe von berechneten Zahlen mitgeteilt, aber die experimentell erhaltenen nicht angegeben. Eine Überprüfung hat in der Tat gezeigt, daß der Elementarkörper acht Molekeln enthält, daß wir also das von K. Becker und H. Rose angegebene Gitter auch mit unseren Röntgenogrammen nicht bestätigen können.

Es möge hier darauf hingewiesen werden, daß eine sichere und eindeutige Bestimmung von Identitätsperioden mit der Schichtlinienbeziehung nur dann möglich ist, wenn das Diagramm deutliche und gut vermeßbare Schichtlinien zeigt. Dies hat zur Voraussetzung, daß die gewünschte Achse sehr genau parallel der Drehachse liegt; bei Perioden über 10 \AA genügt schon eine Abweichung von etwa 1 bis 2° , um das Diagramm völlig unentwirrbar zu machen. Es ist daher bei größeren Perioden eine sorgfältige Einstellung des Kristallsplitters im Mikroskop notwendig, um für direkte Schichtlinienmessung brauchbare Bilder zu erhalten.

Wir haben uns zunächst reines Triphenylmethan dadurch verschafft, daß wir das käufliche Kahlbaumpräparat zweimal aus Alkohol umkristallisierten. Das hierbei erhaltene Produkt besaß einen Schmelzpunkt von 92° ; seine Zusammensetzung ergab sich durch eine Elementaranalyse nach Pregl; es wurde daraus

gefunden: ..
C = 93,27
H = 6,41

berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{16}$:
C = 93,44
H = 6,56.

¹⁾ K. Becker und H. Rose, ZS. f. Phys. **14**, 369, 1923; vgl. auch H. Mark und K. Weissenberg, ZS. f. Phys **16**, 1, 1923.

In der chemischen Kristallographie von Groth¹⁾ finden sich für die stabile Form folgende Angaben: Triphenylmethan, rhombisch pyramidal; Achsenverhältnis $a:b:c = 0,5716:1:0,5867$. Für die Dichte finden sich Angaben von 1,017 bis 1,095.

Wir haben nach durchgeführter Röntgenanalyse die Dichte der hierzu verwendeten Kristallsplitter nach der Schwebemethode bestimmt und den Wert 1,05 gefunden. Um möglichst sicher zu sein, die bei P. Groth, l. c., angegebene stabile Modifikation des Triphenylmethans vor uns zu haben, und um auch die Lage der drei Koordinatenachsen in den untersuchten Präparaten zwecks Einstellung in die Drehkamera

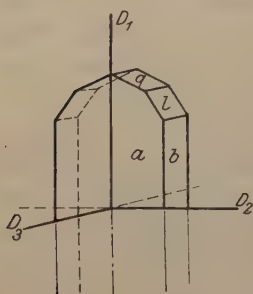


Fig. 1. Habitus eines untersuchten Triphenylmethankristalles.

genau zu kennen, haben wir aus den uns zur Verfügung stehenden, gut ausgebildeten Kriställchen solche ausgesucht, welche den von P. Groth in den Fig. 2655 bis 2658 dargestellten Habitus hatten. Die Vermessung der Ebenenwinkel ist in Tabelle 1 enthalten, wobei die Grothschen Bezeichnungen verwendet wurden. Wir glauben, daraus mit Sicherheit schließen zu dürfen, daß unsere Untersuchungsobjekte mit der stabilen Modifikation identisch waren. In Fig. 1 ist der Kristall aufgezeichnet, welchen wir für die Aufnahmen 1, 2a und 3a verwendeten. Es sind auch die Richtungen der Drehungsachsen bei diesen drei Versuchen in die Skizze eingetragen (D_1 , D_2 , D_3).

Tabelle 1. (Bezeichnungen nach P. Groth.)

Bezeichnung	Indizierung	Berechneter Winkel	Mittel aus vier beobachteten Winkeln
$l:b$	$(021):(010)$	$40^0 26'$	$40^0 50'$
$s:b$	$(034):(010)$	$66 15$	$66 45$
$q:b$	$(011):(011)$	$60 0$	$59 35$
$a:b$	$(100):(010)$	$90 0$	$90 15$

Durch drei Drehaufnahmen um die drei Achsen wurden die Abmessungen des Elementarkörpers mit der Schichtlinienbeziehung bestimmt. Zwei Diagramme sind in den Fig. 2 und 3 wiedergegeben; die Tabellen 2, 3 und 4 enthalten die Auswertung und die Bestimmung der Identitätsperioden auf den Achsen.

¹⁾ P. Groth, Chem. Kristallographie V, S. 288.

Tabelle 2.

1. Drehung um Nadelachse = c -Achse, $d = 5,67: \lambda = 1,54$.

n	$2e$	$\cos \mu$	Periode
1	1,16	0,201	7,67
2	2,48	0,402	7,67
3	4,32	0,606	7,64
Mittel: 7,66			

Tabelle 3.

2. Drehung um b -Achse.

Kontrollaufnahmen zu 2.

n	$2e$	$\cos \mu$	Periode	n	$2e$	$\cos \mu$	Periode
1	0,33	0,0583	26,43	1	0,33	0,0583	26,43
2	0,67	0,1175	26,22	2	0,67	0,1175	26,22
3	1,02	0,1775	26,05	3	1,01	0,1772	26,06
4	1,36	0,234	26,32	4	1,36	0,234	26,33
5	1,73	0,292	26,36	5	1,72	0,292	26,40
6	2,15	0,356	26,00	6	2,12	0,351	26,32
7	2,56	0,412	26,18	7	2,55	0,410	26,30
8	3,02	0,472	26,15	8	3,00	0,468	26,30
9	3,56	0,533	26,00	9	3,48	0,524	26,40
Mittel: 26,19				Mittel: 26,31			

Mittel aus beiden Aufnahmen: 26,25.

Tabelle 4. 3. Drehung um a -Achse.

n	$2e$	$\cos \mu$	Periode
1	0,58	0,1018	15,12
2	1,18	0,204	15,10
3	1,82	0,306	15,11
4	2,51	0,405	15,18
Mittel: 15,13			

Kontrollaufnahme zu 3 an einem anderen Kristallsplitter.

$d = 5,70$ cm.

n	$2e$	$\cos \mu$	Periode	n	$2e$	$\cos \mu$	Periode
1	0,58	0,101	15,20	5	3,28	0,500	15,40
2	1,19	0,205	15,05	6	4,28	0,602	15,30
3	1,85	0,308	15,06	7	5,64	0,704	15,31
4	2,57	0,412	15,00	8	7,70	0,807	15,24
				Mittel: 15,19			

Die Abmessungen des Elementarkörpers sind also: $a = 15,16$, $b = 26,25$, $c = 7,66$ ¹⁾. Daraus ergibt sich das röntgenographische Achsenverhältnis zu $a:b:c = 1,152:2:0,584$, was mit dem goniometrisch gemessenen dann hinreichend übereinstimmt, wenn man die

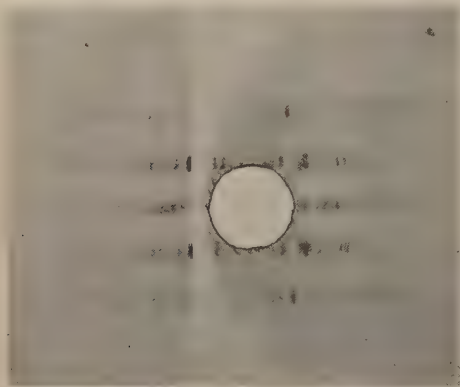


Fig. 2. Drehdiagramm um die c -Achse (Nadelachse).

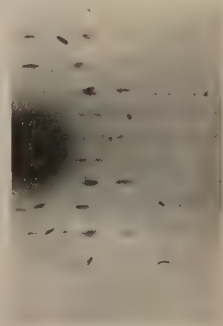


Fig. 3. Drehdiagramm um die b -Achse ($d = 5,70$).

c -Achse des letzteren halbiert; $a:b:c = 1,1432:2:0,5867$. Für die Zahl der Molekeln im Elementarkörper erhält man

$$n = \frac{3050 \cdot 1,056}{244 \cdot 1,649} = 8,02.$$

¹⁾ Vgl. hierzu M. L. Huggins, Journ. of Amer. Chem. Soc. **45**, 264, wo für die Achsen $c = 7,66$ n, $b = 12,95$ n₁, $a = 7,4$ n₂ angegeben wird, was mit unserem Befund übereinstimmt, wenn man $n = 1$, $n_1 = 2$ und $n_2 = 2$ setzt.

Bemerkung

zu der „Notiz über das Gitter des Triphenylmethans“ von H. Mark und K. Weissenberg.

Von **Karl Becker** und **H. Rose** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 3. Juni 1923.)

Zu vorstehender Abhandlung möchten wir folgendes bemerken.

Betreffs des von uns ¹⁾ untersuchten Triphenylmethans müssen zur Klärung dieser Unstimmigkeit noch systematische Untersuchungen ausgeführt werden, welche wir demnächst vornehmen werden. Wir haben seinerzeit in drei Aufnahmen den Wert $6,85 \text{ \AA}$ als Parameter der c -Achse bestimmt (Drehung des Kristalls um die Längsachse). Die a - und b -Werte haben wir aus der quadratischen Form $Q = k_{11} h^2 + k_{22} k^2$ berechnet. Derartig große Identitätsperioden, wie sie von den Herren Mark und Weissenberg angegeben werden, haben wir auch in unseren Aufnahmen nicht gefunden. Es wäre möglich, daß von beiden Seiten zwei verschiedene Modifikationen untersucht wurden, wobei unsere, wie schon angedeutet, hexagonale Symmetrie haben könnte. Wir gaben an, daß unser Epiped eventuell orthohexagonal sein könnte. Da weder die Herren Mark und Weissenberg noch wir den Kristall goniometrisch einstellten, sondern nur mikroskopisch einzentrierten, müssen wir die Frage nach einer endgültigen Entscheidung in diesem Fall noch offen lassen, bis neue Experimente neue Entscheidungen bringen. Jedoch erscheint uns eine Strukturbestimmung ohne Aufstellung der quadratischen Form und Prüfung derselben an sämtlichen auftretenden Maxima allein aus der „Schichtlinienziehung“ nach Mark und Weissenberg als nicht eindeutig, besonders wenn das verwendete Kriställchen nicht goniometrisch zum Strahlengang eingestellt wurde ²⁾.

Anmerkung bei der Korrektur. Nach Kenntnisnahme der vorstehenden Ausführungen der Herren Mark und Weissenberg erschien eine auf das Triphenylmethan Bezug nehmende Bemerkung von Herrn R. O. Herzog am Schluß einer Arbeit der genannten Herren über den Harnstoff und das SnJ_4 in der ZS. f. Phys. **16**, 22, 1923. Aus dem im vorangehenden Gesagten geht in sachlicher Hinsicht hervor, daß zwei, nicht miteinander im Einklang stehende

¹⁾ Becker und Rose, ZS. f. Phys. **14**, 368, 1923.

²⁾ Um die vorhandene Unstimmigkeit möglichst einwandfrei aufzuklären, schien es uns am zweckmäßigsten, unsere Präparate auszutauschen und die Versuche im gegenseitigen Einverständnis zu Ende zu führen. K. Becker. H. Mark.

Folgerungen aus den Röntgenogrammen verschiedener Präparate nach etwas verschiedenen Auswertungsmethoden gezogen wurden. Bei der Schwierigkeit einwandfreier röntgenographischer Gitterbestimmungen an organischen Verbindungen erscheint uns die Kritik in der Bemerkung von Herrn R. O. Herzog durch nichts gerechtfertigt.

Was „die im Institut ausgearbeitete Drehkristallmethode“ anbetrifft, von welcher Herr Herzog annimmt, sie sei „unberechtigterweise in Mißkredit“ gebracht worden, so geht sie, wie aus der Literatur deutlich hervorgeht, auf Seemann¹⁾ und Schiebold²⁾ zurück. Im Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie wurde lediglich eine langwierige geometrische Ableitung des „Seemannschen vollständigen Spektraldiagramms“ bei senkrechter und schiefer Stellung des Kristalles zum Primärstrahl und ein neuer Name (Faserdiagramm) gegeben. Kürzer, ohne Einführung von „neuen Begriffen und Bezeichnungen“³⁾, kommt Arkel⁴⁾ bei der geometrischen Ableitung des Interferenzbildes zum Ziel. Die Priorität für die experimentelle Ausarbeitung der Methode gebührt also den oben genannten beiden Herren, wie dies auch Herr Schiebold²⁾ bereits betonte.

Berlin-Dahlem, den 17. August 1923.

¹⁾ Phys. ZS. **20**, 55, 169, 1919.

²⁾ Leipz. Abhandl. **38**, 3, 1921. ZS. f. Phys. **9**, 180, 1922.

³⁾ ZS. f. Phys. **7**, 170, 1921.

⁴⁾ Physica **3**, 67, 1923.

Berichtigung

zur Mitteilung von Elemér Schwarcz: Ein neuer einfacher Satz in der geometrischen Optik der Linsen in Band 16, Heft 5/6.

S. 344, Fig. 4. In der Kurve rechts oben ist der punktierte Kurvenzweig auszuziehen und der ausgezogene zu punktieren.

S. 344, Z. 4 v. u. lies: dem zum Objekte statt der zum Objekte.

Das Tyndallphänomen in Flüssigkeiten.

Von Richard Gans in La Plata.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1923.)

§ 1. Das Tyndallphänomen in Gasen. Die Existenz des von den Molekeln eines Gases oder Dampfes seitlich abgelenkten Lichtes ist durch die Untersuchungen von Baron Strutt¹⁾, Gans²⁾ und Cabannes³⁾ sichergestellt worden. Ich habe ferner aus der Depolarisation des Tyndall-Lichtes die Teilchenform bestimmt und den Zusammenhang dieser Erscheinung mit dem Kerreffekt ermittelt.

Es sei mir gestattet, die Theorie des Vorganges ganz kurz und in etwas anderer Form als früher zu rekapitulieren, da die Resultate für die Betrachtungen des Phänomens in Lösungen nützlich sein werden.

Die erregende Kraft \mathfrak{R} erzeugt in einer Molekel ein elektrisches Moment p . Sind ξ, η, ζ in dem Teilchen festliegende, aufeinander rechtwinklige Achsen, so gilt:

$$\left. \begin{aligned} p_{\xi} &= g_{11} \mathfrak{R}_{\xi} + g_{12} \mathfrak{R}_{\eta} + g_{13} \mathfrak{R}_{\zeta} \\ p_{\eta} &= g_{21} \mathfrak{R}_{\xi} + g_{22} \mathfrak{R}_{\eta} + g_{23} \mathfrak{R}_{\zeta} \\ p_{\zeta} &= g_{31} \mathfrak{R}_{\xi} + g_{32} \mathfrak{R}_{\eta} + g_{33} \mathfrak{R}_{\zeta} \end{aligned} \right\} (g_{ik} = g_{ki}), \quad (1)$$

Führen wir außerdem ein im Raume festes Achsenkreuz x, y, z durch das Schema

$$\left. \begin{array}{c|ccc} & \xi & \eta & \zeta \\ \hline x & \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 \\ y & \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 \\ z & \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 \end{array} \right\} \quad (2)$$

ein, so wird

$$\bar{p} = \frac{g_{11} + g_{22} + g_{33}}{3} \mathfrak{R} = \frac{g}{3} \mathfrak{R}. \quad (3)$$

Hier ist

$$g = g_{11} + g_{22} + g_{33} \quad (4)$$

die lineare Invariante der Matrix (g_{ik}) , und nach der Lorentz-Lorenzschen Gleichung ist der Brechungsexponent ν gegeben durch:

$$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} = \frac{4\pi N g}{9}, \quad (5)$$

¹⁾ R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. (A) **94**, 453, 1918; **95**, 155, 1918.

²⁾ R. Gans, Contribución al estudio de las ciencias. Univ. de La Plata **2**, 647, 1920; Ann. d. Phys. (4) **65**, 97, 1921.

³⁾ Cabannes, Ann. de phys. **15**, 1, 1921. Diese Arbeit ist mir unzugänglich.

wo N die Zahl der in der Volumeinheit befindlichen Molekeln bedeutet.

Wählt man als ξ , η , ζ die Hauptachsen des g_{ik} -Ellipsoids, so lauten (1) und (4) einfacher:

$$p_{\xi} = g_1 \Re_{\xi}; \quad p_{\eta} = g_2 \Re_{\eta}; \quad p_{\zeta} = g_3 \Re_{\zeta}; \quad (1')$$

$$g = g_1 + g_2 + g_3. \quad (4')$$

Ferner ergibt sich, wenn der einfallende Lichtstrahl in der x -Richtung fortschreitet,

$$\left. \begin{aligned} \overline{p_x^2} &= 1/15 (g^2 - 3 G) (\Re_y^2 + \Re_z^2), \\ \overline{p_y^2} &= 1/15 (3 g^2 - 4 G) \Re_y^2 + 1/15 (g^2 - 3 G) \Re_z^2, \\ \overline{p_z^2} &= 1/15 (g^2 - 3 G) \Re_y^2 + 1/15 (3 g^2 - 4 G) \Re_z^2, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

wo

$$\left. \begin{aligned} g^2 &= (g_{11} + g_{22} + g_{33})^2, \\ G &= g_{22} g_{33} + g_{33} g_{11} + g_{11} g_{22} - (g_{23}^2 + g_{31}^2 + g_{12}^2) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

die beiden quadratischen Invarianten der Matrix (g_{ik}) sind ¹⁾.

Aus (6) folgt für die Absorption h pro Längeneinheit infolge der Lichtzerstreuung, die durch $J = J_0 e^{-h x}$ definiert ist,

$$h = \frac{8 \pi^3}{3 N \lambda^4} (4 \pi N)^2 \frac{g^2 - 2 G}{3} \left(\frac{\nu^2 + 2}{3} \right)^2. \quad (8)$$

Der Depolarisationsgrad $\overline{p_x^2} / (\overline{p_y^2} + \overline{p_z^2})$ des Tyndall-Lichtes ist für linear polarisiertes Primärlicht

$$\Theta = \frac{g^2 - 3 G}{2 g^2 - G}, \quad (9)$$

während er für natürliches Primärlicht den doppelten Betrag, nämlich:

$$\Theta' = 2 \Theta = 2 \frac{g^2 - 3 G}{2 g^2 - G} \quad (10)$$

hat.

Das vom Volumelement $d\tau$ in einer Richtung senkrecht zum einfallenden Strahl abgelenkte Licht hat in der Entfernung r die Intensität:

$$\left. \begin{aligned} J_v &= \frac{16 \pi^4}{15 \lambda^4 r^2} N d\tau [(g^2 - 3 G) J_h^0 + (3 g^2 - 4 G) J_v^0] \left(\frac{\nu^2 + 2}{3} \right)^2, \\ J_h &= \frac{16 \pi^4}{15 \lambda^4 r^2} N d\tau (g^2 - 3 G) (J_h^0 + J_v^0) \left(\frac{\nu^2 + 2}{3} \right)^2. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

¹⁾ M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 16, 1918, hat auch für den Fall der Absorption und der Elektronenbewegung in Kreisbahnen die Lichtzerstreuung durch quadratische Invarianten ausgedrückt.

Hier bedeutet J_v bzw. J_h die Intensität des vertikal bzw. horizontal schwingenden Tyndall-Lichtes, J_v^0 und J_h^0 die entsprechenden Intensitäten des Primärstrahls, immer vorausgesetzt, daß sowohl der einfallende Strahl wie die Beobachtungsrichtung horizontal sind.

Wir sehen also, daß alle Größen, welche Beziehungen zum zerstreuten Licht haben, von den beiden quadratischen Invarianten g^2 und G abhängen, daß es also nur möglich ist, durch Beobachtungen dieses Phänomens diese beiden Kombinationen der sechs Größen g_{ik} zu ermitteln, etwa durch Bestimmung des Brechungsexponenten und des Depolarisationsgrades, wie ich es früher (l. c.) getan habe, daß andererseits die ganze subultramikroskopische Optik der Gase auf diese beiden charakteristischen Konstanten begründet werden kann. Selbstverständlich sind dieselben Funktionen der Wellenlänge.

Führt man wieder die Hauptwerte g_1, g_2, g_3 ein, so wird:

$$g^2 = (g_1 + g_2 + g_3)^2; \quad G = g_2 g_3 + g_3 g_1 + g_1 g_2, \quad (7')$$

und der Zähler von Θ nimmt die Form an:

$$g^2 - 3G = \frac{1}{2}[(g_2 - g_3)^2 + (g_3 - g_1)^2 + (g_1 - g_2)^2], \quad (9')$$

woraus erhellt, daß das seitlich ausgestrahlte Licht nur dann linear polarisiert ist ($\Theta = 0$), wenn $g_1 = g_2 = g_3$, d. h. wenn die Molekel Kugelsymmetrie hat.

Ist diese Kugelsymmetrie nicht vorhanden, so gilt nicht die Rayleighsche Formel, sondern nach (8) und (10):

$$h = \frac{8\pi^3}{3N\lambda^4} (\nu^2 - 1)^2 \left(\frac{\nu^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{1 + \frac{3}{2}\Theta'}{1 - \frac{1}{6}\Theta'}. \quad (12)$$

Mit Benutzung der Lorentzschen Gleichung (5), nach der

$$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \frac{1}{\varrho}$$

konstant ist, geht (12) in

$$h = \frac{8\pi^3}{3N\lambda^4} \left(\varrho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \right)^2 \frac{1 + \frac{3}{2}\Theta'}{1 - \frac{1}{6}\Theta'}, \quad (12')$$

wo $\varepsilon = \nu^2$ die optische Dielektrizitätskonstante bedeutet¹⁾.

¹⁾ Formel (12) oder eine analoge muß bei Cabannes stehen (l. c.), wie ich aus C. V. Raman, Molecular Diffraction of Light, Calcutta 1920, S. 20 entnehme.

Für Schwefelkohlenstoffdampf ist z. B. nach Messungen von Baron Strutt $\Theta' = 0,136$; somit folgt für den Korrektionsfaktor

$$\frac{1 + \frac{3}{2} \Theta'}{1 - \frac{1}{6} \Theta'} = 1,231, \text{ während sich für Stickstoff } (\Theta' = 0,0309) \text{ nach}$$

Strutts und meinen Messungen nur 1,051 ergibt.

Schließlich sei noch der Kerreffekt erwähnt. Nach der Langevinschen Theorie¹⁾ ergibt sich für die Kerrkonstante B , wenn ν_2 und ν_1 die Brechungsexponenten für Schwingungen \parallel bzw. \perp zum elektrischen Felde, λ die Wellenlänge im Vakuum bedeuten,

$$B = \frac{\nu_2 - \nu_1}{\lambda E^2} = \frac{\pi N}{15 k T \lambda} (3 \Gamma - g_0 g). \quad (13)$$

Hier ist

$$\left. \begin{aligned} g_0 &= g_{11}^0 + g_{22}^0 + g_{33}^0; \\ \Gamma &= g_{11}^0 g_{11} + g_{22}^0 g_{22} + g_{33}^0 g_{33} + 2(g_{23}^0 g_{23} + g_{31}^0 g_{31} + g_{12}^0 g_{12}). \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Der Index 0 bedeutet, daß die betreffende Größe g_{ik} für $\lambda = \infty$ genommen werden soll, während g_{ik} ohne den Index 0 der Wert für die bei der Beobachtung benutzte Wellenlänge ist.

g_0 ist also die lineare Invariante der Form g_{ik}^0 , Γ eine bilineare Simultaninvariante der Formen g_{ik}^0 und g_{ik} .

Ist die Dispersion für alle g_{ik} die gleiche, so daß wir

$$g_{ik}^0 = \xi g_{ik} \quad (15)$$

setzen dürfen, wo ξ eine Funktion der Wellenlänge, aber unabhängig von i und k ist, so wird

$$B = \frac{2 \pi N \xi}{15 k T \lambda} (g^2 - 3 G) = \frac{\pi N \xi}{15 k T \lambda} [(g_2 - g_3)^2 + (g_3 - g_1)^2 + (g_1 - g_2)^2]; \quad (16)$$

dann drückt sich die Kerrkonstante also, ebenso wie die Konstanten der Lichtzerstreuung, durch die beiden quadratischen Invarianten g^2 und G aus und verschwindet für Kugelsymmetrie.

Ich möchte diesen Paragraphen nicht schließen, ohne auf den Zusammenhang zwischen dem Tyndallphänomen und dem Lichtdruck auf die Molekeln eines Gases hinzuweisen²⁾.

In einem Gase pflanzt sich eine ebene Welle der Intensität J fort. Dann ist nach bekannten Prinzipien der elektromagnetischen

¹⁾ P. Langevin, Le Radium 7, 249, 1910; s. auch R. Gans, Ann. d. Phys. (4) 64, 481, 1921.

²⁾ Vgl. P. Debye, Der Lichtdruck auf Kugeln von beliebigem Material. Münchener Dissertation 1908, S. 25 u. 49.

Lichttheorie die elektromagnetische Impulsdichte $\frac{J}{c^2}$. Da diese sich mit der Geschwindigkeit c vorwärts bewegt, strömt in der Zeiteinheit durch den Querschnitt q der elektromagnetische Impuls $\frac{J}{c^2} q c = \frac{Jq}{c}$.

Absorbiert das Gas, so daß J Funktion von x ist, so bleibt pro Sekunde in dem Volumelement $-\frac{dJ}{dx} \cdot \frac{q}{c} dx$ des elektromagnetischen Impulses stecken.

Nun ist aber
$$\frac{dJ}{dx} = -hJ,$$

unter h den Extinktionskoeffizienten verstanden, so daß der in $q dx$ sekundlich verschwindende elektromagnetische Impuls

$$\frac{h}{c} J \cdot q dx \text{ ist.}$$

Andererseits ist die Summe des elektromagnetischen und mechanischen Impulses konstant, also muß pro Sekunde in dem betrachteten Volumelement ein mechanischer Impulzuwachs entstehen, der diesem gleich ist; es wirkt also auf $q dx$ eine Kraft $\frac{h}{c} J q dx$.

Befinden sich N Molekeln in der Volumeinheit, so wirkt somit auf jede Molekel die Kraft

$$f = \frac{h}{cN} J.$$

Ist die Absorption nur durch seitliche Ausstrahlung bedingt, so ist nach Lord Rayleigh bei isotroper Bindung [sonst Formel (8)]:

$$h = \frac{8\pi^3}{3N\lambda^4} (\nu^2 - 1)^2,$$

so daß

$$f = \frac{8\pi^3}{3c\lambda^4} \left(\frac{\nu^2 - 1}{N} \right)^2 J.$$

$\frac{\nu^2 - 1}{N}$ ist eine von der Dichte und Temperatur des Gases unabhängige Konstante oder, besser gesagt, Funktion der Wellenlänge, die durch die Dispersionskurve direkt dargestellt ist.

Auf Anwendungen dieser Formel gedenke ich demnächst zurückzukommen.

§ 2. Das Tyndallphänomen in Flüssigkeiten. Die Gültigkeit der Lorentz-Lorenzschen Formel (5) für den Dampf wie für den flüssigen Zustand einer Substanz¹⁾ könnte dazu verleiten, auch

¹⁾ Siehe z. B. H. A. Lorentz, The theory of electrons, Leipzig 1909, S. 146.

die Beziehungen, die für die Lichtzerstreuung von Dämpfen gelten, auf Flüssigkeiten anzuwenden. Tun wir das aber, indem wir etwa den Extinktionskoeffizienten h nach (12') berechnen, nachdem wir noch N durch $\varrho \frac{N_0}{M}$ ersetzt haben (N_0 Avogadro'sche Zahl, M Molekulargewicht), und vergleichen wir den aus (12') mit Fortlassung des Korrekturfaktors folgenden Ausdruck:

$$h = \frac{8\pi^3 M}{3N_0 \lambda^4 \varrho} \left(\varrho \frac{\partial \epsilon}{\partial \varrho} \right)^2 \quad (12a)$$

mit dem aus den Maxwell'schen Gleichungen auf Grund der Schwingungstheorie berechneten Werte (β Kompressibilität):

$$h = \frac{8\pi^3 \beta R T}{3N_0 \lambda^4} \left(\varrho \frac{\partial \epsilon}{\partial \varrho} \right)^2, \quad (12b)$$

so ergibt sich, daß der molekulartheoretische Wert (12a) bei Wasser 17, bei Schwefelkohlenstoff sogar 28mal größer ist, als der aus (12b) folgende thermodynamisch-elektromagnetische Wert.

Dabei können Assoziationen der Molekeln im flüssigen Zustande nicht etwa der Grund dieser Differenz sein, denn sie würden infolge des größeren Molekulargewichts im Gegenteil noch stärkere Absorptionen verlangen als im nicht assoziierten Zustande.

Ein Punkt verdient allerdings noch untersucht zu werden. Bei der Ableitung der Formel (12') sind die gegenseitigen Beeinflussungen der Teilchen infolge der molekularen Felder vernachlässigt worden, die natürlich mit zur Erregung des elektrischen Moments und damit zur Strahlung beitragen. Diese Nichtberücksichtigung ist bei Gasen und Dämpfen unbedenklich, dagegen nicht bei Flüssigkeiten wegen der dichteren Lagerung ihrer Teilchen.

Betrachten wir¹⁾, um diesen Einfluß zu ermitteln, nur den einfachsten Fall von Molekeln mit Kugelsymmetrie. Ein Teilchen, das sich am Orte x, y, z befindet, erzeugt im Nullpunkt das Feld:

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{U}_x &= \frac{p_x}{r^3} - \frac{3x}{r^5} (p_x x + p_y y + p_z z), \\ \mathcal{U}_y &= \frac{p_y}{r^3} - \frac{3y}{r^5} (p_x x + p_y y + p_z z), \\ \mathcal{U}_z &= \frac{p_z}{r^3} - \frac{3z}{r^5} (p_x x + p_y y + p_z z), \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

so daß

$$\mathcal{U}^2 = \frac{p^2}{r^6} + \frac{3}{r^8} (p_x x + p_y y + p_z z)^2.$$

¹⁾ Vgl. R. Gans, Ann. d. Phys. (4) 62, 331, 1920.

Der Mittelwert über eine Kugelfläche vom Radius r ist $\overline{A^2} = \frac{2p^2}{r^6}$ und somit das mittlere Quadrat des molekularen Feldes:

$$\overline{A^2} = 4\pi N \int_s^\infty \overline{A^2} r^2 dr = \frac{8\pi N p^2}{3s^3}, \quad (18)$$

unter s den Molekulardurchmesser verstanden.

Das mittlere Quadrat des Moments ist also

$$\overline{p^2} = g^2 (K^2 + \overline{A^2}),$$

also nach (18)

$$\overline{p^2} = \frac{g^2 K^2}{1 - \frac{8\pi N}{3s^3} g^2}. \quad (19)$$

Es wäre also in (8) anstatt g^2 die Größe $g^2/(1 - \frac{8\pi N}{3s^3} g^2)$ einzusetzen, d. h. die molekulartheoretisch berechnete Absorption würde noch größer werden, sich also von dem Werte der thermodynamisch-elektromagnetischen Theorie noch weiter entfernen.

Der Grund für dieses Versagen der Molekulartheorie ist der, daß die Voraussetzung, die Abstände der Molekeln seien groß gegenüber den Lineardimensionen derselben, für Flüssigkeiten nicht zutrifft¹⁾.

Deshalb muß man auf die rein phänomenologische Methode der Maxwellschen Theorie zurückgreifen. Allerdings hört man bisweilen die Meinung, die Maxwellsche Theorie sei nicht in der Lage, das Tyndallphänomen zu erklären, weil eine ebene Welle, die in ein homogenes Medium mit ebenen Begrenzungsflächen eintritt, eben bleibt, also keinen Anlaß zu seitlicher Strahlung gibt. Die Schuld hat jedoch, wie wir durch die Arbeiten von v. Smoluchowski und Einstein²⁾ wissen, nicht die Maxwellsche Theorie, sondern die klassische Thermodynamik, welche annimmt, daß der alleinige Dauerzustand der der Homogenität ist, weil ihm eine größere Entropie entspricht als der inhomogenen Verteilung.

Die moderne statistische Thermodynamik dagegen, welche nach dem Vorgehen von Boltzmann die Entropie mit der Wahrscheinlichkeit des Zustandes in Beziehung setzt, muß natürlich auch weniger wahrscheinliche Zustände als die, welche der Homogenität entsprechen, zulassen. Die Dichteschwankungen in den Volumelementen erklären

¹⁾ Siehe R. Gans, Phys. ZS. **23**, 108, 1922.

²⁾ M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. (4) **25**, 205, 1908; A. Einstein, ebenda (4) **33**, 1275, 1910; s. auch H. A. Lorentz, Les théories statistiques en thermodynamique, Leipzig u. Berlin 1916, S. 42.

dann die seitliche Ausstrahlung, und zwar sieht man ohne Rechnung ein, daß die in Frage kommenden Inhomogenitäten um so leichter auftreten müssen, je kompressibler die Substanz ist, und daß die Ausstrahlung bei gegebener Verdichtung um so größer ist, je mehr die optische Dielektrizitätskonstante sich mit der Dichte ändert. Da aber sowohl eine Verdichtung wie auch eine Verdünnung eine Inhomogenität bedeutet, welche Lichtzerstreuung hervorruft, so ist es verständlich, daß die Tyndallstrahlung vom Quadrat der Änderung der Dielektrizitätskonstante mit der Dichte $\partial\epsilon/\partial\rho$ abhängt. Quantitativ ergibt sich auf diese Weise für den Extinktionskoeffizienten die Formel (12b), die für Gase ($\beta = 1/p$) in die bekannte Rayleighsche Beziehung übergeht. Außerdem folgt aus der Rechnung, daß das Tyndall-Licht linear polarisiert ist.

In Wirklichkeit beobachtet man aber, daß die seitlich zerstreute Strahlung eine Mischung von linear polarisiertem und natürlichem Licht ist, deren Intensitätsverhältnisse eine für jede Substanz charakteristische Konstante ist. Molekulartheoretisch ist diese Erscheinung zwar durch die Asymmetrie der Teilchen von Born und mir ¹⁾ befriedigend erklärt, doch nützt uns einerseits diese Erklärung nichts für die quantitative Behandlung von Flüssigkeiten, da bei diesen ja die molekulare Theorie versagt, andererseits erscheint es prinzipiell wichtig, das Phänomen der Depolarisation des Tyndall-Lichts auch rein phänomenologisch mittels der Maxwellschen Theorie und der Thermodynamik zu verstehen.

Hierzu dient uns die These, daß der wahrscheinlichste Zustand eines Gases oder einer Flüssigkeit zwar der der Isotropie ist, daß aber die weniger wahrscheinlichen Zustände der Anisotropie einzelner Volumelemente auch vorkommen können und müssen.

Ebenso wie wir ohne Rechnung sahen, daß diejenigen Substanzen, die mit dem geringsten Arbeitsaufwand komprimiert werden können, am leichtesten Dichteschwankungen und damit *cet. par.* Tyndallstrahlung aufweisen, werden auch die Körper die stärkste Depolarisation des seitlichen Lichtes hervorbringen, welche mit der kleinsten Energie anisotrop gemacht werden können. Nun lassen sich ja allerdings Gase und gewöhnliche Flüssigkeiten durch mechanische Kräfte nicht zu Kristallen machen, wohl aber gelingt es durch elektrische Felder. Demnach müssen wir vermuten, daß diejenigen Sub-

¹⁾ R. Gans, *Ann. d. Phys.* **37**, 881, 1912; **62**, 331, 1920; **65**, 97, 1921; M. Born, *Verh. d. D. Phys. Ges.* **19**, 243, 1917; **20**, 16, 1918.

stanzen eine starke Depolarisation des seitlich zerstreuten Lichtes ergeben, deren Kerrkonstante einen großen Wert hat.

Es handelt sich also darum, die hier vorliegenden Beziehungen quantitativ abzuleiten. Wir folgen dabei prinzipiell dem Weg, den Lorentz (l. c.) eingeschlagen hat.

Wir können die Schwankungen in einem Volumelement $d\tau$ der Flüssigkeit, deren normale optische Dielektrizitätskonstante ε_0 sei, durch die Richtungen ξ , η , ζ der Hauptdielektrizitätskonstanten und durch deren Werte ε_1 , ε_2 , ε_3 charakterisieren und setzen:

$$A_1 = \varepsilon_1 - \varepsilon_0; \quad A_2 = \varepsilon_2 - \varepsilon_0; \quad A_3 = \varepsilon_3 - \varepsilon_0. \quad (20)$$

Die Richtungen ξ , η , ζ seien durch das Schema (2) festgelegt. Definieren wir dann in $d\tau$, analog wie Lorentz, eine elektromotorische Kraft mit den Komponenten:

$$F_\xi = -\frac{A_1 E_\xi^0}{\varepsilon_0}; \quad F_\eta = -\frac{A_2 E_\eta^0}{\varepsilon_0}; \quad F_\zeta = -\frac{A_3 E_\zeta^0}{\varepsilon_0}, \quad (21)$$

und hat der elektrische Vektor E^0 der einfallenden linear polarisierten ebenen Welle die z -Richtung, so daß

$$E_z^0 = E^0 = a \cos 2\pi n \left(t - \frac{x}{u} \right) \quad (22)$$

($u = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_0}}$ Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in der Substanz),

so wird im Ursprung des Koordinatensystems

$$\left. \begin{aligned} F_\xi &= -\frac{a}{\varepsilon_0} A_1 \gamma_1 \cos 2\pi n t; & F_\eta &= -\frac{a}{\varepsilon_0} A_2 \gamma_2 \cos 2\pi n t; \\ F_\zeta &= -\frac{a}{\varepsilon_0} A_3 \gamma_3 \cos 2\pi n t. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Setzen wir zur Abkürzung

$$\left. \begin{aligned} \text{mit} \quad \omega_1 &= A A_1 \gamma_1; & \omega_2 &= A A_2 \gamma_2; & \omega_3 &= A A_3 \gamma_3 \\ A &= -\frac{\pi n^2 a}{c^2} \cos 2\pi n \left(t - \frac{r}{u} \right) \cdot d\tau, \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

so wird

$$\left. \begin{aligned} E_\xi &= \frac{\omega_1}{r} - \frac{\xi}{r^3} (\omega_1 \xi + \omega_2 \eta + \omega_3 \zeta), \\ E_\eta &= \frac{\omega_2}{r} - \frac{\eta}{r^3} (\omega_1 \xi + \omega_2 \eta + \omega_3 \zeta), \\ E_\zeta &= \frac{\omega_3}{r} - \frac{\zeta}{r^3} (\omega_1 \xi + \omega_2 \eta + \omega_3 \zeta) \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

und folglich mit Unterdrückung einfacher Zwischenrechnungen für die Komponenten des seitlich zerstreuten Lichtes

$$\left. \begin{aligned} E_x &= \frac{A}{r} \left[\mathcal{A}_1 - \frac{x}{r^2} (\mathcal{A}_1 x + \mathcal{A}_2 y + \mathcal{A}_3 z) \right], & H_x &= \frac{c A}{u r^2} (\mathcal{A}_3 y - \mathcal{A}_2 z), \\ E_y &= \frac{A}{r} \left[\mathcal{A}_2 - \frac{y}{r^2} (\mathcal{A}_1 x + \mathcal{A}_2 y + \mathcal{A}_3 z) \right], & H_y &= \frac{c A}{u r^2} (\mathcal{A}_1 z - \mathcal{A}_3 x), \\ E_z &= \frac{A}{r} \left[\mathcal{A}_3 - \frac{z}{r^2} (\mathcal{A}_1 x + \mathcal{A}_2 y + \mathcal{A}_3 z) \right], & H_z &= \frac{c A}{u r^2} (\mathcal{A}_2 x - \mathcal{A}_1 y), \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

wo die \mathcal{A} Abkürzungen sind für

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{A}_1 &= A_1 \alpha_1 \gamma_1 + A_2 \alpha_2 \gamma_2 + A_3 \alpha_3 \gamma_3, \\ \mathcal{A}_2 &= A_1 \beta_1 \gamma_1 + A_2 \beta_2 \gamma_2 + A_3 \beta_3 \gamma_3, \\ \mathcal{A}_3 &= A_1 \gamma_1^2 + A_2 \gamma_2^2 + A_3 \gamma_3^2. \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Aus (26) ergibt sich der Poyntingsche Strahlungsvektor

$$\left. \begin{aligned} S_x &= \frac{c^2 A^2}{4 \pi u r^3} \left[\mathcal{A}_1^2 + \mathcal{A}_2^2 + \mathcal{A}_3^2 - \left(\frac{x \mathcal{A}_1 + y \mathcal{A}_2 + z \mathcal{A}_3}{r} \right)^2 \right] x, \\ S_y &= \frac{c^2 A^2}{4 \pi u r^3} \left[\mathcal{A}_1^2 + \mathcal{A}_2^2 + \mathcal{A}_3^2 - \left(\frac{x \mathcal{A}_1 + y \mathcal{A}_2 + z \mathcal{A}_3}{r} \right)^2 \right] y, \\ S_z &= \frac{c^2 A^2}{4 \pi u r^3} \left[\mathcal{A}_1^2 + \mathcal{A}_2^2 + \mathcal{A}_3^2 - \left(\frac{x \mathcal{A}_1 + y \mathcal{A}_2 + z \mathcal{A}_3}{r} \right)^2 \right] z, \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

und durch Integration über die Kugelfläche, sowie Mittelung über die im Raume gleichmäßig verteilten Hauptachsenrichtungen folgt der Extinktionskoeffizient

$$h = \frac{8 \pi^3}{3 \lambda^4} \frac{\overline{\mathcal{A}_1^2} + \overline{\mathcal{A}_2^2} + \overline{\mathcal{A}_3^2}}{3} d \tau. \quad (29)$$

Hier bedeuten die $\overline{\mathcal{A}^2}$ die quadratischen Mittelwerte der Schwankungen der Hauptdielektrizitätskonstanten.

Ferner ergibt sich aus (26) für das in der y -Richtung, d. h. senkrecht zum Primärstrahl der Intensität J_0 ausgestrahlte Licht, wenn wir dieses durch einen Nicol betrachten, dessen Schwingungsrichtung den Winkel δ mit der z -Achse bildet, die Intensität

$$J = C \cos^2 \delta + C'. \quad (30)$$

C ist der polarisierte, C' der unpolarisierte Anteil dieser Strahlung, und zwar ist

$$\left. \begin{aligned} C &= \frac{\pi^2}{15 \lambda^4 r^2} J_0 d \tau^2 [2(\overline{\mathcal{A}_1^2} + \overline{\mathcal{A}_2^2} + \overline{\mathcal{A}_3^2}) + 3(\overline{\mathcal{A}_2 \mathcal{A}_3} + \overline{\mathcal{A}_3 \mathcal{A}_1} + \overline{\mathcal{A}_1 \mathcal{A}_2})] \\ C' &= \frac{\pi^2}{15 \lambda^4 r^2} J_0 d \tau^2 [(\overline{\mathcal{A}_1^2} + \overline{\mathcal{A}_2^2} + \overline{\mathcal{A}_3^2}) - (\overline{\mathcal{A}_2 \mathcal{A}_3} + \overline{\mathcal{A}_3 \mathcal{A}_1} + \overline{\mathcal{A}_1 \mathcal{A}_2})] \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

und der Depolarisationsgrad

$$\Theta = \frac{C'}{C} = \frac{(\overline{A_1^2} + \overline{A_2^2} + \overline{A_3^2}) - (\overline{A_2 A_3} + \overline{A_3 A_1} + \overline{A_1 A_2})}{2(\overline{A_1^2} + \overline{A_2^2} + \overline{A_3^2}) + 3(\overline{A_2 A_3} + \overline{A_3 A_1} + \overline{A_1 A_2})}. \quad (32)$$

Ist das einfallende Licht nicht linear polarisiert, sondern natürlich, so wird der Depolarisationsgrad

$$\Theta' = 2\Theta = 2 \frac{(\overline{A_1^2} + \overline{A_2^2} + \overline{A_3^2}) - (\overline{A_2 A_3} + \overline{A_3 A_1} + \overline{A_1 A_2})}{2(\overline{A_1^2} + \overline{A_2^2} + \overline{A_3^2}) + 3(\overline{A_2 A_3} + \overline{A_3 A_1} + \overline{A_1 A_2})}. \quad (33)$$

Wegen dieser einfachen Beziehung zwischen den Depolarisationsgraden bei polarisiertem und natürlichem einfallenden Licht habe ich Θ bzw. Θ' als Depolarisationsgrad definiert, während sich aus der direkten Messung mittels eines doppelbrechenden Prismas und eines Nicols das Verhältnis der Intensitäten des horizontal und vertikal schwingenden Lichtes, d. h.

$$A = \frac{C'}{C + C'} = \frac{\Theta}{1 + \Theta}; \quad A' = \frac{\Theta'}{1 + \Theta'} \quad (34)$$

ergibt.

§ 3. Die elektrische Doppelbrechung. Bisher haben wir angenommen, daß die Hauptachsen des Dielektrizitätskonstantenellipsoids nach den Gesetzen des Zufalls im Raume verteilt sind, und das mußten wir auch tun, da keine Richtung vor der anderen bevorzugt war. Existiert aber in der Flüssigkeit ein elektrostatisches Feld E_0 , welches die Richtung der z -Achse haben möge, so dürfen wir das nicht mehr, denn ein elektrisch anisotroper Körper hat die Tendenz, sich im Felde zu richten. Die Arbeit, welche wir leisten müssen, um das Volumelement $d\tau$ zu drehen, berechnet sich¹⁾ aus der Zunahme der Funktion

$$u = -\frac{E_0^2 d\tau}{8\pi} (A_1^0 \gamma_1^2 + A_2^0 \gamma_2^2 + A_3^0 \gamma_3^2), \quad (35)$$

wo der Index 0 an den A bedeutet, daß es sich um die statischen Dielektrizitätskonstanten handelt.

Demnach ist nach dem Grundprinzip der Schwankungstheorie die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Lage der Hauptachsen durch die Eulerschen Winkel ϑ , φ , ψ und das Volumelement $d\vartheta d\varphi d\psi$ des entsprechenden Phasenraumes bestimmt ist, proportional

$$e^Q (A_1^0 \gamma_1^2 + A_2^0 \gamma_2^2 + A_3^0 \gamma_3^2) \sin \vartheta d\vartheta \cdot d\varphi \cdot d\psi,$$

wo

$$Q = \frac{E_0^2 d\tau}{8\pi kT}, \quad (36)$$

¹⁾ Siehe z. B. E. Cohn, Das elektromagnetische Feld, Leipzig 1900, S. 595.

und somit ist z. B. der Mittelwert $\overline{\alpha_1^2}$ im Felde

$$\overline{\alpha_1^2} = \frac{\iiint \alpha_1^2 e^{Q(A_1^0 \gamma_1^2 + \dots)} \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, d\psi}{\iiint e^{Q(A_1^0 \gamma_1^2 + \dots)} \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, d\psi},$$

wo die α , β , γ sich in bekannter Weise durch ϑ , φ , ψ ausdrücken¹⁾.

Da nun das elektrostatische Feld praktisch als unendlich klein betrachtet werden darf, können wir hierfür schreiben

$$\overline{\alpha_1^2} = \frac{\overline{\alpha_1^2} + Q(A_1^0 \overline{\alpha_1^2} \gamma_1^2 + A_2^0 \overline{\alpha_1^2} \gamma_2^2 + A_3^0 \overline{\alpha_1^2} \gamma_3^2)}{1 + Q(A_1^0 \overline{\gamma_1^2} + A_2^0 \overline{\gamma_2^2} + A_3^0 \overline{\gamma_3^2})}. \quad (37)$$

Rechts sind die Mittelwerte für den Fall zu nehmen, daß kein Feld existiert. So folgt

$$\left. \begin{aligned} \overline{\alpha_1^2} &= \overline{\beta_1^2} = \frac{1}{3} - \frac{Q}{15} \left(A_1^0 - \frac{A_1^0 + A_2^0 + A_3^0}{3} \right), \\ \overline{\gamma_1^2} &= \frac{1}{3} + \frac{2}{15} Q \left(A_1^0 - \frac{A_1^0 + A_2^0 + A_3^0}{3} \right); \\ \overline{\alpha_2^2} &= \overline{\beta_2^2} = \frac{1}{3} - \frac{Q}{15} \left(A_2^0 - \frac{A_1^0 + A_2^0 + A_3^0}{3} \right), \\ \overline{\gamma_2^2} &= \frac{1}{3} + \frac{2}{15} Q \left(A_2^0 - \frac{A_1^0 + A_2^0 + A_3^0}{3} \right); \\ \overline{\alpha_3^2} &= \overline{\beta_3^2} = \frac{1}{3} - \frac{Q}{15} \left(A_3^0 - \frac{A_1^0 + A_2^0 + A_3^0}{3} \right), \\ \overline{\gamma_3^2} &= \frac{1}{3} + \frac{2}{15} Q \left(A_3^0 - \frac{A_1^0 + A_2^0 + A_3^0}{3} \right). \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

Das durch eine optische Welle induzierte mittlere Moment der Volumeinheit ist ferner

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{P}_x &= \frac{E_x}{4\pi} (A_1 \overline{\alpha_1^2} + A_2 \overline{\alpha_2^2} + A_3 \overline{\alpha_3^2}), \\ \mathfrak{P}_y &= \frac{E_y}{4\pi} (A_1 \overline{\gamma_1^2} + A_2 \overline{\gamma_2^2} + A_3 \overline{\gamma_3^2}). \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

Hier treten natürlich die A ohne den Index 0 auf, da sie sich auf die optischen Dielektrizitätskonstanten beziehen.

Setzt man (38) in (39) ein, so erhält man für die optischen Dielektrizitätskonstanten ε_x und ε_y , die sich auf Schwingungen \perp bzw. \parallel zum Felde E_0 beziehen, wenn wir gleichzeitig berücksichtigen, daß

$$\overline{A_1} + \overline{A_2} + \overline{A_3} = 0, \quad (40)$$

¹⁾ Siehe z. B. R. H. Weber und R. Gans, Repertorium der Physik I, 1, Leipzig und Berlin 1915, S. 42.

$$\begin{aligned}\varepsilon_x - \varepsilon_0 &= -\frac{Q}{15} \left[A_1^0 A_1 + A_2^0 A_2 + A_3^0 A_3 - \frac{(A_1^0 + A_2^0 + A_3^0)(A_1 + A_2 + A_3)}{3} \right], \\ \varepsilon_z - \varepsilon_0 &= +\frac{2Q}{15} \left[A_1^0 A_1 + A_2^0 A_2 + A_3^0 A_3 - \frac{(A_1^0 + A_2^0 + A_3^0)(A_1 + A_2 + A_3)}{3} \right].\end{aligned}\quad (41)$$

Wir sehen also, daß die Phasenverzögerung für Schwingungen in der Feldrichtung doppelt so groß und von entgegengesetztem Vorzeichen ist, als für Schwingungen senkrecht zum elektrostatischen Felde, eine Forderung, die auch der Langevinschen Molekulartheorie entspricht, und die zwar durch Aeckerlein¹⁾ am Nitrobenzol als richtig nachgewiesen war, von Himstedt²⁾ auf Grund seiner Messungen an CS₂ bestritten wurde, nun aber durch Beobachtungen von Pauthenier³⁾ sicher gestellt sein soll.

Aus (41) folgt mit Benutzung von (36)

$$\frac{\varepsilon_x - \varepsilon_z}{E_0^2} = \frac{d\tau}{40\pi kT} \left[\overline{A_1^0 A_1} + \overline{A_2^0 A_2} + \overline{A_3^0 A_3} - \frac{(\overline{A_1^0 + A_2^0 + A_3^0})(\overline{A_1 + A_2 + A_3})}{3} \right]. \quad (42)$$

So wie in (29), (31), (32) und (33) die quadratischen Invarianten der Form A_{ik} , nämlich

$$\begin{aligned}I^2 &= (A_{11} + A_{22} + A_{33})^2 = (A_1 + A_2 + A_3)^2, \\ L &= (A_{22} A_{33} + A_{33} A_{11} + A_{11} A_{22}) - (A_{23}^2 + A_{31}^2 + A_{12}^2) \\ &= A_2 A_3 + A_3 A_1 + A_1 A_2\end{aligned}$$

auftreten, denn

$$A_1^2 + A_2^2 + A_3^2 = I^2 - 2L,$$

so erscheinen in (37) und (38) die bilinearen Simultaninvarianten der Formen A_{ik}^0 und A_{ik} , nämlich

$$\begin{aligned}(\overline{A_{11}^0} + \overline{A_{22}^0} + \overline{A_{33}^0})(\overline{A_{11}} + \overline{A_{22}} + \overline{A_{33}}) \text{ und } (\overline{A_{11}^0} \overline{A_{11}} + \overline{A_{22}^0} \overline{A_{22}} + \overline{A_{33}^0} \overline{A_{33}}) \\ + 2(\overline{A_{23}^0} \overline{A_{23}} + \overline{A_{31}^0} \overline{A_{31}} + \overline{A_{12}^0} \overline{A_{12}}).\end{aligned}$$

Dürfen wir annehmen, daß die Dispersion aller A die gleiche ist, so daß

$$A_{ik}^0 = \xi A_{ik} \quad (43)$$

gilt, wo ξ eine Funktion der Wellenlänge ist, so geht (42), ähnlich wie in der Molekulartheorie [siehe Gl. (15)], in die einfachere Form über

$$\frac{\varepsilon_x - \varepsilon_z}{E_0^2} = \frac{\xi d\tau}{40\pi kT} \left[(\overline{A_1^2} + \overline{A_2^2} + \overline{A_3^2}) - \frac{(\overline{A_1 + A_2 + A_3})^2}{3} \right]. \quad (44)$$

¹⁾ G. Aeckerlein, Phys. ZS. **7**, 594, 1906.

²⁾ F. Himstedt, Ann. d. Phys. **48**, 1061, 1915.

³⁾ M. Pauthenier, Journ. de phys. (7) **2**, 183, 1921. Mir ist diese Arbeit anzugänglich. Ich stütze mich auf K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. (4) **70**, 332, 1923.

§ 4. Die Schwankungen der Dielektrizitätskonstanten. Um die Schwankungen der Quadrate und Produkte der A zu ermitteln, müssen wir die Arbeit berechnen, die notwendig ist, um in der Volumeinheit einer Flüssigkeit der Dielektrizitätskonstanten ε_0 die Abweichungen $A_1 = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$; $A_2 = \varepsilon_2 - \varepsilon_0$; $A_3 = \varepsilon_3 - \varepsilon_0$ der Hauptdielektrizitätskonstanten vom Normalwert ε_0 isotherm und reversibel hervorzurufen.

Da der homogene und isotrope Zustand stabiles Gleichgewicht repräsentiert, so wird diese Arbeit F eine wesentlich positive quadratische Funktion der Variablen A_1, A_2, A_3 sein, und da ferner die drei Hauptachsen des Dielektrizitätskonstantenellipsoids einander gleichwertig sind, muß F eine symmetrische Funktion der A sein, also die Form haben

$$F = \frac{a}{2} (A_1^2 + A_2^2 + A_3^2) + \frac{a}{2} (A_1 + A_2 + A_3)^2. \quad (45)$$

Führen wir den Mittelwert A der drei A -Werte ein, setzen also

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= A + \lambda_1; \quad A_2 = A + \lambda_2; \quad A_3 = A + \lambda_3; \\ \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

so bedeutet A die mittlere Schwankung von ε , die also durch Inhomogenität, d. h. Kompression, hervorgerufen wird, während die λ ihren Ursprung der spontanen Anisotropie bei konstanter Dichte verdanken.

So wird
$$F = \frac{a}{2} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) + \frac{b}{2} A^2, \quad (47)$$

wenn

$$b = 3(a + 3\alpha). \quad (48)$$

Die λ in (47) sind nicht unabhängig voneinander, sondern es besteht zwischen ihnen die Beziehung (46). Um die Funktion F in eine Form zu verwandeln, welche nur die Quadrate von untereinander unabhängigen Variablen enthält, substituieren wir

$$\lambda_1 = \mu_1 - \frac{\mu_2}{2}; \quad \lambda_2 = \mu_2; \quad \lambda_3 = -\mu_1 - \frac{\mu_2}{2} \quad (49)$$

und erhalten

$$F = a \left(\mu_1^2 + \frac{3}{4} \mu_2^2 \right) + \frac{b}{2} A^2. \quad (50)$$

Somit ist nach der Grundformel der Schwankungstheorie der Mittelwert irgend einer Größe ω

$$\bar{\omega} = \frac{\iiint \omega e^{-\frac{F d\tau}{kT}} d\mu_1 d\mu_2 dA}{\iiint e^{-\frac{F d\tau}{kT}} d\mu_1 d\mu_2 dA},$$

und es ergibt sich

$$\overline{A^2} = \frac{kT}{b d \tau}; \overline{\mu_1^2} = \frac{kT}{2 a d \tau}; \overline{\mu_2^2} = \frac{2kT}{3 a d \tau}; \overline{A \mu_1} = \overline{A \mu_2} = \overline{\mu_1 \mu_2} = 0 \quad (51)$$

und folglich aus (49)

$$\overline{\lambda_1^2} = \overline{\lambda_2^2} = \overline{\lambda_3^2} = \frac{2}{3} \frac{kT}{a d \tau}; \overline{A \lambda_1} = \overline{A \lambda_2} = \overline{A \lambda_3} = 0, \quad (52)$$

d. h.

$$\left. \begin{aligned} \overline{A_1^2} + \overline{A_2^2} + \overline{A_3^2} &= 3 \overline{A^2} + \overline{\lambda_1^2} + \overline{\lambda_2^2} + \overline{\lambda_3^2} = \frac{kT}{d \tau} \left(\frac{3}{b} + \frac{2}{a} \right), \\ \overline{(A_1 + A_2 + A_3)^2} &= 9 \overline{A^2} = \frac{9kT}{b d \tau}, \\ \overline{A_2 A_3} + \overline{A_3 A_1} + \overline{A_1 A_2} &= \frac{1}{2} \overline{(A_1 + A_2 + A_3)^2} \\ &\quad - \frac{1}{2} (\overline{A_1^2} + \overline{A_2^2} + \overline{A_3^2}) = \frac{kT}{d \tau} \left(\frac{3}{b} - \frac{1}{a} \right). \end{aligned} \right\} \quad (53)$$

Die Konstante b läßt sich thermodynamisch ermitteln, denn nach (47) bedeutet F die an der Volumeinheit zu leistende Arbeit, um in einer isotropen Flüssigkeit die Dielektrizitätskonstante vom Werte ε_0 auf $\varepsilon_0 + A \varepsilon = \varepsilon_0 + A$ zu erhöhen.

Die Kompressionsarbeit ist

$$- \int p dV = - \int p \frac{\partial V}{\partial p} dp = \frac{\beta}{2} V (A p)^2,$$

wenn β die Kompressibilität ist. Da aber $V = 1$ ist und

$$A p = \frac{A \varepsilon}{\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}} = \frac{A}{\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}},$$

so ergibt sich für diese Arbeit

$$\frac{\beta}{2} \frac{A^2}{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)^2} = \frac{A^2}{2 \beta \left(\varrho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \right)^2}, \quad \text{denn} \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial p} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial p} = \beta \varrho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho}.$$

Der Vergleich mit (47) führt also zu

$$\frac{1}{b} = \beta \left(\varrho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \right)^2 \quad (54)$$

und wegen der Lorentz-Lorenzschen Gleichung (5) zu

$$\frac{1}{b} = \beta \frac{(\nu^2 - 1)^2 (\nu^2 + 2)^2}{9}. \quad (54')$$

Somit lassen sich der Extinktionskoeffizient h [Gl. (29)], der Depolarisationsgrad Θ bzw. Θ' [Gl. (32) bzw. (33)], sowie die Kerrkonstante B , die aus (44) folgt, denn sie ist definiert als

$$B = \frac{\nu_2 - \nu_1}{\lambda E_0^2} = \frac{\nu_2^2 - \nu_1^2}{2 \nu \lambda E_0^2} = \frac{\varepsilon_z - \varepsilon_x}{2 \nu \lambda E_0^2}, \quad (55)$$

mittels der Konstanten a und b folgendermaßen ausdrücken:

$$h = \frac{8 \pi^3}{3 \lambda_0^4} \left(\frac{1}{b} + \frac{2}{3a} \right); \quad (56)$$

$$\Theta = \frac{\Theta'}{2} = \frac{\frac{3}{a}}{\frac{15}{b} + \frac{1}{a}}; \quad (57)$$

$$B = \frac{\xi}{40 \pi \nu \lambda \cdot a}. \quad (58)$$

Es handelt sich noch darum, den Wert von ξ abzuschätzen. Da $\overline{\mathcal{A}}^2$ proportional $(\nu^2 - 1)^2 (\nu^2 + 2)^2$ ist, also $\overline{\mathcal{A}}_0^2$ proportional $(\varepsilon_0 - 1)^2 (\varepsilon_0 + 2)^2$, werden wir nach (43)

$$\xi = \frac{\mathcal{A}_{ik}^0}{\mathcal{A}_{ik}} = \frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)}{(\nu^2 - 1)(\nu^2 + 2)} \quad (59)$$

setzen können und erhalten aus (58)

$$B = \frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)}{(\nu^2 - 1)(\nu^2 + 2)} \cdot \frac{1}{40 \pi \nu \lambda a}. \quad (58')$$

Mittels (54') und (58) bzw. (58') gelingt es also, den Extinktionskoeffizienten und den Depolarisationsgrad, diese beiden charakteristischen Konstanten der Tyndallstrahlung, durch den Brechungsexponenten und die Kerrkonstante auszudrücken. Es wird nämlich

$$h = \frac{8 \pi^3}{3 \lambda^4} \left[\beta \frac{(\nu^2 - 1)^2 (\nu^2 + 2)^2}{9} + \frac{8 \pi \nu \lambda B}{3 \xi} \right], \quad (60)$$

$$\Theta' = 2 \Theta = \frac{48 \pi \nu \lambda B}{\frac{1}{8} \beta (\nu^2 - 1)^2 (\nu^2 + 2)^2 \xi + 8 \pi \nu \lambda B}. \quad (61)$$

Das Maximum für Θ' hat nach (61) den Wert 6, also ist der größtmögliche Wert von $\mathcal{A}' = \frac{\Theta'}{1 + \Theta'} = \frac{6}{7} = 0,857$, während nach (10) für Gase Θ' höchstens = 1, also \mathcal{A}' höchstens = 0,5 sein kann. Auch dies ist ein wesentlicher Unterschied zwischen der hier entwickelten und der molekularen Theorie, der weder Martin und Lehr-

mann¹⁾ noch Raman²⁾ bekannt war, wodurch sich die Schwierigkeit erklärt, die diese Forscher beim Vergleich der Versuchsergebnisse mit der Theorie gehabt haben.

Die Formel (61) erlaubt, den Depolarisationsgrad vorher zu berechnen, wenn der Kerreffekt bekannt ist, sie gestattet aber auch umgekehrt, die Kerrkonstante aus Beobachtungen des Depolarisationsgrades zu berechnen, was von Vorteil sein kann, wenn B , etwa wegen Leitfähigkeit der Flüssigkeit, nicht leicht direkt meßbar ist.

Die Formeln (60) und (61) sind eine Verallgemeinerung der Einsteinschen Theorie, in die sie für $B = 0$ übergehen.

Zum Schluß dieses Paragraphen wollen wir nicht unterlassen, zu bemerken, daß die entwickelten Formeln nur gelten, wenn infolge der Schwankungen nur eine Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten auftritt. Nicht anwendbar ist sie auf Stoffe, bei denen gleichzeitig mit dieser Anisotropie sich ein permanentes elektrisches Moment in $d\tau$ bildet. Molekulartheoretisch gesprochen: unsere Ansätze gelten für Flüssigkeiten, deren Molekeln keine permanenten elektrischen Momente im Sinne Debyes haben.

Es wäre leicht, die Theorie auch auf diesen Fall auszudehnen, doch wollen wir im Augenblick darauf verzichten, zumal die Debyesche Formel doch wohl nicht die Anwendbarkeit zuläßt, die sie nach seiner Veröffentlichung zu versprechen schien³⁾.

§ 5. Tyndalleffekt in Lösungen. Um die diffuse Strahlung in einer Lösung zu behandeln, müßten wir nach Lorentz⁴⁾ als unabhängige Veränderliche die partiellen Dichten des Lösungsmittels ϱ_1 und des gelösten Stoffes ϱ_2 in einem Volumelement $d\tau$ einführen, weil diese dem Gesetz der Erhaltung der Masse gehorchen, d. h. die über alle $d\tau$ erstreckte Summe der Schwankungen ist Null

$$\sum \Delta \varrho_1 = 0; \quad \sum \Delta \varrho_2 = 0;$$

die ϱ sind also in der Lorentzschen Bezeichnungsweise „normale Parameter“.

Diesem strengen Verfahren liegt keine Schwierigkeit im Wege⁵⁾; wir wollen aber der Kürze halber den Zustand durch den Druck p

¹⁾ W. H. Martin u. S. Lehrmann, Journ. phys. chem. **26**, 79, 1922.

²⁾ C. V. Raman, Molecular diffraction of light, Calcutta 1922, S. 59.

³⁾ Siehe die diesbezüglichen Untersuchungen von H. Isnardi, ZS. f. Phys. **9**, 153, 1922; W. Graffunder, Ann. d. Phys. (4) **70**, 225, 1923.

⁴⁾ H. A. Lorentz, Les théories statistiques en thermodynamique, Leipzig u. Berlin 1916, S. 92.

⁵⁾ Ich werde es demnächst in der „Contribución al estudio de las ciencias. Universidad Nacional de La Plata“ veröffentlichen.

und die Konzentration c definieren, bemerken jedoch gleichzeitig, daß das Endergebnis auch auf diese Weise richtig wird.

1. Die Arbeit, die wir leisten müssen, um ein Volumen V der Lösung vom Normaldruck p_0 auf den höheren Druck $p_0 + \Delta p$ zu bringen, ist $\frac{V\beta}{2}(\Delta p)^2$, unter β die Kompressibilität verstanden.

2. Ferner berechnet sich die Arbeit, die wir leisten müssen, um die Konzentration c_0 in dem betrachteten Volumen bei konstantem Druck auf $c_0 + \Delta c$ zu erhöhen, folgendermaßen.

Wir nehmen außer dem in Frage stehenden Volumen V der Lösung noch ein unendlich großes Volumen der Lösung von normaler Konzentration c_0 an. Diese habe den Dampfdruck π_0 , während bei der Konzentration c ein Dampfdruck π herrsche. Die Arbeit, die wir leisten müssen, um dN_1 Mole Lösungsmittel aus dem großen Reservoir isotherm und reversibel unserer Lösung zuzusetzen, ist

$$-\int \pi dV = -RT dN_1 \int \frac{dV}{V} = RT dN_1 \int_{\pi_0}^{\pi} \frac{d\pi}{\pi} = RT \cdot dN_1 \cdot \ln \frac{\pi}{\pi_0},$$

oder, da π Funktion von c ist,

$$RT \cdot dN_1 \cdot \frac{\partial \ln \pi}{\partial c} \Delta c.$$

Nun ist $c = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$, unter m_1 und m_2 die Massen des Lösungsmittels bzw. des gelösten Stoffes verstanden. Ferner ist $N_1 = \frac{m_1}{M_1}$, wenn M_1 das Molekulargewicht des Lösungsmittels bedeutet, also folgt

$$dN_1 = \frac{1}{M_1} dm_1 = -\frac{m_1 + m_2}{M_1 c} dc,$$

so daß die zu berechnende Arbeit $-\frac{RT}{2} \frac{(m_1 + m_2)}{M_1 c} \frac{\partial \ln \pi}{\partial c} (\Delta c)^2$ wird.

Beziehen wir die zu leistende Arbeit sowohl bei der unter 1 berechneten Kompression als auch bei der unter 2 ermittelten Konzentrationsvermehrung auf die Volumeinheit und berücksichtigen, daß dann $m_1 + m_2$ gleich der Dichte ϱ der Lösung ist, so ergibt sich im ganzen für die Arbeit

$$F = \frac{1}{2} \left[\beta (\Delta p)^2 - \frac{RT\varrho}{M_1 c} \frac{\partial \ln \pi}{\partial c} (\Delta c)^2 \right] = \frac{1}{2} \left[\eta_1 (\Delta p)^2 + \eta_2 (\Delta c)^2 \right], \quad (62)$$

wo

$$\eta_1 = \beta; \quad \eta_2 = -\frac{RT\varrho}{M_1 c} \frac{\partial \ln \pi}{\partial c} \quad (63)$$

beides positive Größen sind, da der Dampfdruck mit zunehmender Konzentration abnimmt.

Wir sehen nun von der durch Schwankungen hervorgerufenen Anisotropie ab, was bei Wasser und vielen gelösten Stoffen mit ziemlicher Annäherung erlaubt ist, und setzen

$$\Delta \varepsilon = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_c \Delta p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right)_p \Delta c, \quad (64)$$

so daß

$$\overline{(\Delta \varepsilon)^2} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_c^2 \overline{(\Delta p)^2} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right)_p^2 \overline{(\Delta c)^2}, \quad (65)$$

und berücksichtigen, daß, wenn wir $\Delta p = \xi_1$; $\Delta c = \xi_2$ setzen, das mittlere Schwankungsquadrat sich nach der statistischen Theorie mittels der Formeln

$$\left. \begin{aligned} \overline{(\Delta p)^2} &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \xi_1^2 e^{-\frac{d\tau}{2kT} \eta_1 \xi_1^2} d\xi_1}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{d\tau}{2kT} \eta_1 \xi_1^2} d\xi_1} = \frac{kT}{\eta_1 d\tau} \\ \overline{(\Delta c)^2} &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \xi_2^2 e^{-\frac{d\tau}{2kT} \eta_2 \xi_2^2} d\xi_2}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{d\tau}{2kT} \eta_2 \xi_2^2} d\xi_2} = \frac{kT}{\eta_2 d\tau} \end{aligned} \right\} \quad (66)$$

berechnet. So erhalten wir aus (65)

$$\overline{(\Delta \varepsilon)^2} = \frac{kT}{d\tau} \left[\frac{1}{\eta_1} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)^2 + \frac{1}{\eta_2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right)^2 \right]. \quad (67)$$

Nun ist der Extinktionskoeffizient nach (29), da bei unseren jetzigen Voraussetzungen $\overline{A_1^2} = \overline{A_2^2} = \overline{A_3^2} = \overline{(\Delta \varepsilon)^2}$ ist, mit Berücksichtigung von (63)

$$h = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} \overline{(\Delta \varepsilon)^2} d\tau = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} kT \left\{ \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)^2 + \frac{M_1 c}{RT\varrho \left(-\frac{\partial \ln \pi}{\partial c} \right)} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right)^2 \right\}. \quad (68)$$

Die Absorption infolge von Lichtzerstreuung¹⁾ zerfällt also in zwei Teile, deren erster, wenn wir

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial p} = \beta \left(\varrho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \right)$$

¹⁾ C. V. Raman u. K. R. Ramanathan, Phil. Mag. (6) 45, 213, 1923, behandeln binäre Gemische und kommen zu einer Formel, die (68) entspricht, nach demselben vereinfachten Verfahren, das ich hier angewandt habe.

setzen, den Wert hat

$$h_1 = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4 N_0} RT \beta \left(\varrho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \right)^2 = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4 N_0} \delta_1, \quad (69)$$

während der zweite Teil

$$h_2 = \frac{8\pi^3 M_1 c}{3\lambda^4 N_0 \varrho \left(-\frac{\partial \ln \pi}{\partial c} \right)} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right)^2 = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4 N_0} \delta_2 \quad (70)$$

ist (N_0 Avogadrosche Zahl). Hier sind δ_1 und δ_2 leicht verständliche Abkürzungen.

h_1 verdankt den Schwankungen der gesamten Dichte seinen Ursprung, während h_2 auf die Schwankungen der Konzentration zurückzuführen ist. Doch kann man streng genommen nicht sagen, daß h_1 vom Lösungsmittel, h_2 vom gelösten Stoff herrührt, da β sowie $\varrho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho}$ in (69) auch von der Konzentration abhängen. Allerdings kann man es mit gewisser Näherung tun, denn h_1 ändert sich, wie die numerische Ausrechnung zeigt, nur recht wenig mit c , während h_2 für sehr verdünnte Lösungen der Konzentration proportional ist, da für solche $-\frac{\partial \ln \pi}{\partial c} = \frac{M_1}{M_2}$ ist, somit h_2 in

$$h_2 = \frac{8\pi^3 M_2}{3\lambda^4 N_0 \varrho} c \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right)^2 \quad (71)$$

übergeht.

Diese Theorie wird man genähert auch auf dissoziierende Salzlösungen anwenden können. In Wahrheit hätte man natürlich vier Einzelschwankungen zu berücksichtigen, die der Partialdichten des Lösungsmittels, des neutralen Salzes, des Kations und des Anions. Ganz unbedenklich ist es, in jedem Volumelement gleich viele Kationen und Anionen anzunehmen, denn die Arbeit, welche dazu gehört, freie Ladungen zu erzeugen, ist sehr groß. Nicht so selbstverständlich — und sicher auch nicht allgemein richtig — ist es, vorauszusetzen, daß stets der Gleichgewichtsdissoziationsgrad herrscht; diese Schwankungen des Dissoziationsgrades in Rechnung zu ziehen, ist natürlich möglich, doch sehen wir davon ab, da wir nicht alle Feinheiten der Theorie berücksichtigen wollen, während die Beobachtungen des Phänomens noch in den Kinderschuhen stecken.

§ 6. Tyndalleffekt optisch aktiver Gase. Es ist fraglos bedenklich, die bisher entwickelte Theorie auf Zuckerlösungen anzuwenden, da diese optisch aktiv sind. Das bedeutet vom molekular-theoretischen Standpunkte aus, daß die unseren Betrachtungen zu-

grunde gelegte Beziehung (1) zwischen der erregenden Kraft und dem elektrischen Moment des Teilchens nicht mehr gilt.

Deshalb soll im folgenden zunächst nach der molekularen Theorie die Lichtzerstreuung eines optisch aktiven Gases oder Dampfes behandelt werden. Die Anwendung auf eine verdünnte Lösung, deren gelöster Stoff die Polarisationssebene dreht, läßt sich dann hierauf ohne Schwierigkeit zurückführen.

Unseren Ausgangspunkt bildet eine Untersuchung von Born¹⁾, in der er die Molekel aus positiven und negativen Ladungen zusammengesetzt annimmt, und indem er erstens die Kopplungen zwischen diesen Ladungen, zweitens die endliche Ausdehnung der Molekeln berücksichtigt, erhält er zwischen der erregenden Kraft \mathfrak{R} und dem elektrischen Moment \mathfrak{p} eine Beziehung, die wir rein phänomenologisch folgendermaßen ausdrücken können. \mathfrak{p} setzt sich additiv aus zwei Teilen \mathfrak{p}' und \mathfrak{p}'' zusammen, und es ist

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{p}'_x &= g_{11} \mathfrak{R}_x + g_{12} \mathfrak{R}_y + g_{13} \mathfrak{R}_z, \\ \mathfrak{p}'_y &= g_{21} \mathfrak{R}_x + g_{22} \mathfrak{R}_y + g_{23} \mathfrak{R}_z, \\ \mathfrak{p}'_z &= g_{31} \mathfrak{R}_x + g_{32} \mathfrak{R}_y + g_{33} \mathfrak{R}_z; \end{aligned} \right\} \quad (g_{ik} = g_{ki}), \quad (72)$$

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{p}''_x &= i[\mathfrak{R}_y(a_{31}\mathfrak{s}_x + a_{32}\mathfrak{s}_y + a_{33}\mathfrak{s}_z) - \mathfrak{R}_z(a_{21}\mathfrak{s}_x + a_{22}\mathfrak{s}_y + a_{23}\mathfrak{s}_z)], \\ \mathfrak{p}''_y &= i[\mathfrak{R}_z(a_{11}\mathfrak{s}_x + a_{12}\mathfrak{s}_y + a_{13}\mathfrak{s}_z) - \mathfrak{R}_x(a_{31}\mathfrak{s}_x + a_{32}\mathfrak{s}_y + a_{33}\mathfrak{s}_z)], \\ \mathfrak{p}''_z &= i[\mathfrak{R}_x(a_{21}\mathfrak{s}_x + a_{22}\mathfrak{s}_y + a_{23}\mathfrak{s}_z) - \mathfrak{R}_y(a_{11}\mathfrak{s}_x + a_{12}\mathfrak{s}_y + a_{13}\mathfrak{s}_z)]. \end{aligned} \right\} \quad (73)$$

Die g_{ik} sind die sechs Komponenten eines symmetrischen, die a_{ik} die neun Komponenten eines unsymmetrischen Tensors, und \mathfrak{s} ist der Einheitsvektor in Richtung der Wellennormale.

15 Konstanten bestimmen also das optische Verhalten einer beliebig orientierten Molekel. Wir werden jedoch sehen, daß bei einem Gase, dessen Teilchen ungeordnet sind, wieder nur eine kleine Zahl von Invarianten für die Brechung, Drehung der Polarisationssebene und Tyndallstrahlung maßgebend sind.

Zunächst können wir die Gleichungen (72) auf die Hauptachsen ξ, η, ζ des g_{ik} -Ellipsoids beziehen und erhalten

$$\mathfrak{p}'_\xi = g_1 \mathfrak{R}_\xi; \quad \mathfrak{p}'_\eta = g_2 \mathfrak{R}_\eta; \quad \mathfrak{p}'_\zeta = g_3 \mathfrak{R}_\zeta. \quad (74)$$

Sodann zerlegen wir den Tensor a_{ik} in einen symmetrischen b_{ik} (Deformation) und einen antisymmetrischen c_{ik} (Drehung), so daß also gilt

$$\left. \begin{aligned} a_{ik} &= b_{ik} + c_{ik}, \quad b_{ki} = b_{ik}; \quad c_{ki} = -c_{ik}, \\ d. h. \quad b_{ik} &= \frac{a_{ik} + a_{ki}}{2}; \quad c_{ik} = \frac{a_{ik} - a_{ki}}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (75)$$

¹⁾ M. Born, Ann. d. Phys. (4) 55, 177, 1918.

Dann sind die Matrizen dieser beiden Tensoren, wenn wir sie auf die Hauptachsen des b_{ik} -Ellipsoids beziehen, die wir wieder ξ, η, ζ nennen wollen, ohne daß sie mit den Richtungen in (74) zusammenzufallen brauchen,

$$\begin{pmatrix} b_1 & 0 & 0 \\ 0 & b_2 & 0 \\ 0 & 0 & b_3 \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} 0 & c_3 & -c_2 \\ -c_3 & 0 & c_1 \\ c_2 & -c_1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (76)$$

Hier haben wir

$$c_{23} = c_1; \quad c_{31} = c_2; \quad c_{12} = c_3 \quad (77)$$

gesetzt. So nimmt (73) die Form an

$$\left. \begin{aligned} p''_{\xi} &= i [\Re_{\eta} b_3 \Re_{\xi} - \Re_{\xi} b_2 \Re_{\eta} + \Re_{\eta} (c_2 \Re_{\xi} - c_1 \Re_{\eta}) - \Re_{\xi} (c_1 \Re_{\xi} - c_3 \Re_{\xi})], \\ p''_{\eta} &= i [\Re_{\xi} b_1 \Re_{\xi} - \Re_{\xi} b_3 \Re_{\xi} + \Re_{\xi} (c_3 \Re_{\eta} - c_2 \Re_{\xi}) - \Re_{\xi} (c_2 \Re_{\xi} - c_1 \Re_{\eta})], \\ p''_{\zeta} &= i [\Re_{\xi} b_2 \Re_{\eta} - \Re_{\eta} b_1 \Re_{\xi} + \Re_{\xi} (c_1 \Re_{\xi} - c_3 \Re_{\xi}) - \Re_{\eta} (c_3 \Re_{\eta} - c_2 \Re_{\xi})]. \end{aligned} \right\} \quad (78)$$

Aus (74) ergibt sich wie früher mittels des Schemas (2), wenn wir die x -Achse in die Fortpflanzungsrichtung der Welle legen,

$$\bar{p}_x = 0; \quad \bar{p}_y = \frac{g}{3} \Re_y; \quad \bar{p}_z = \frac{g}{3} \Re_z, \quad (79)$$

wo

$$g = g_{11} + g_{22} + g_{33} = g_1 + g_2 + g_3 \quad (80)$$

die lineare Invariante der g_{ik} ist.

Ferner folgt aus (78) mit Berücksichtigung der Transversalität der Wellen, d.h. der Beziehung $(\Re, \Re) = 0$,

$$\left. \begin{aligned} p''_{\xi} &= i [b_3 \Re_{\eta} \Re_{\xi} - b_2 \Re_{\xi} \Re_{\eta} + \Re_{\xi} (\Re_{\xi} c_1 + \Re_{\eta} c_2 + \Re_{\xi} c_3)], \\ p''_{\eta} &= i [b_1 \Re_{\xi} \Re_{\xi} - b_3 \Re_{\xi} \Re_{\xi} + \Re_{\eta} (\Re_{\xi} c_1 + \Re_{\eta} c_2 + \Re_{\xi} c_3)], \\ p''_{\zeta} &= i [b_2 \Re_{\xi} \Re_{\eta} - b_1 \Re_{\eta} \Re_{\xi} + \Re_{\xi} (\Re_{\xi} c_1 + \Re_{\eta} c_2 + \Re_{\xi} c_3)] \end{aligned} \right\} \quad (81)$$

und somit, da $\Re_x = 1; \Re_y = \Re_z = 0$,

$$\left. \begin{aligned} p''_x &= i (b_1 \alpha_1 \gamma_1 + b_2 \alpha_2 \gamma_2 + b_3 \alpha_3 \gamma_3) \Re_y - (b_1 \alpha_1 \beta_1 + b_2 \alpha_2 \beta_2 \\ &\quad + b_3 \alpha_3 \beta_3) \Re_z + i (c_1 \beta_1 + c_2 \beta_2 + c_3 \beta_3) \Re_y + i (c_1 \gamma_1 + c_2 \gamma_2 \\ &\quad + c_3 \gamma_3) \Re_z, \\ p''_y &= i (b_1 \alpha_1^2 + b_2 \alpha_2^2 + b_3 \alpha_3^2) \Re_z, \\ p''_z &= i (b_1 \alpha_1^2 + b_2 \alpha_2^2 + b_3 \alpha_3^2) \Re_y, \end{aligned} \right\} \quad (82)$$

so daß

$$\bar{p}_x = 0; \quad \bar{p}_y = i \frac{b}{3} \Re_z; \quad \bar{p}_z = -i \frac{b}{3} \Re_y \quad (83)$$

wird, wo

$$b = b_{11} + b_{22} + b_{33} = b_1 + b_2 + b_3 \quad (84)$$

die lineare Invariante der b_{ik} ist, die nach (75) auch gleich der linearen Invariante $a_{11} + a_{22} + a_{33}$ der a_{ik} ist.

Ich verzichte auf die Ableitung des Brechungsexponenten und der spezifischen Drehung aus den Gleichungen (79) und (83), um diese

Arbeit nicht zu weit auszudehnen, zumal ich nur schon Bekanntes wiederholen würde, sondern ich begnüge mich damit, die Resultate anzugeben.

Befinden sich N Molekeln des Gases in der Volumeinheit, so wird

$$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} = \frac{4\pi N g}{9}; \quad \nu_2 - \nu_1 = \frac{4\pi N b}{3 \cdot \nu} \left(\frac{\nu^2 + 2}{3} \right)^3, \quad (85)$$

so daß der Drehungswinkel φ einer l cm langen Schicht sich aus

$$\varphi = \frac{\pi l}{\lambda} (\nu_2 - \nu_1) = \frac{4\pi^3 N b l}{3 \cdot \nu \lambda} \left(\frac{\nu^2 + 2}{3} \right)^3 \quad (86)$$

berechnet.

Das Wesentliche für uns ist, daß die Bestimmung des Brechungs-exponenten und der spezifischen Drehung uns bereits die beiden Invarianten g und b gibt.

Für die Berechnung der Lichtzerstreuung ist es wichtig, zu bemerken, daß die Phasendifferenz $\pi/2$ zwischen p' und p'' , die sich in dem Faktor i der Gleichungen (73) ausdrückt, zu der einfachen Beziehung $\overline{p^2} = \overline{p'^2} + \overline{p''^2}$ führt.

$\overline{p'^2}$ drückt sich genau wie in den Gleichungen (6) durch die quadratischen Invarianten g^2 und G aus, während (82) durch Quadrierung und Mittelwertbildung die folgenden Formeln ergibt:

$$\left. \begin{aligned} \overline{p_x''^2} &= \frac{1}{15} (b^2 - 3B + 5C) (\overline{\mathfrak{R}_y^2} + \overline{\mathfrak{R}_z^2}), \\ \overline{p_y''^2} &= \frac{1}{15} (3b^2 - 4B) \overline{\mathfrak{R}_z^2}, \\ \overline{p_z''^2} &= \frac{1}{15} (3b^2 - 4B) \overline{\mathfrak{R}_y^2}, \end{aligned} \right\} \quad (87)$$

wo

$$\left. \begin{aligned} b &= b_{11} + b_{22} + b_{33} + b_1 + b_2 + b_3; \quad B = b_{22}b_{33} + b_{33}b_{11} + b_{11}b_{22} \\ &\quad - (b_{23}^2 + b_{31}^2 + b_{12}^2) = b_2b_3 + b_3b_1 + b_1b_2 \\ C &= c_{23}^2 + c_{31}^2 + c_{12}^2 = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 \end{aligned} \right\} \quad (88)$$

die quadratischen Invarianten der Formen b_{ik} und c_{ik} sind, die sich mittels (75) natürlich auch durch die a_{ik} der ursprünglichen Form ausdrücken lassen.

So erhält man

$$\left. \begin{aligned} \overline{p_x^2} &= \frac{1}{15} (g^2 - 3G + b^2 - 3B + 5C) (\overline{\mathfrak{R}_y^2} + \overline{\mathfrak{R}_z^2}), \\ \overline{p_y^2} &= \frac{1}{15} (3g^2 - 4G) \overline{\mathfrak{R}_y^2} + \frac{1}{15} (g^2 - 3G + 3b^2 - 4B) \overline{\mathfrak{R}_z^2}, \\ \overline{p_z^2} &= \frac{1}{15} (g^2 - 3G + 3b^2 - 4B) \overline{\mathfrak{R}_y^2} + \frac{1}{15} (3g^2 - 4G) \overline{\mathfrak{R}_z^2}. \end{aligned} \right\} \quad (89)$$

Alle Einzelheiten des Tyndall-Lichts hängen also von den Invariantenkombinationen

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{15} (3g^2 - 4G) &= \mathfrak{A}_1, \\ \frac{1}{15} (g^2 - 3G + 3b^2 - 4B) &= \mathfrak{A}_2, \\ \frac{1}{15} (g^2 - 3G + b^2 - 3B + 5C) &= \mathfrak{A}_3 \end{aligned} \right\} \quad (90)$$

ab, da

$$\left. \begin{aligned} \overline{p_x} &= \mathfrak{A}_3 (\overline{\mathfrak{R}_y} + \overline{\mathfrak{R}_z}), \\ \overline{p_y} &= \mathfrak{A}_1 \overline{\mathfrak{R}_y} + \mathfrak{A}_2 \overline{\mathfrak{R}_z}, \\ \overline{p_z} &= \mathfrak{A}_2 \overline{\mathfrak{R}_y} + \mathfrak{A}_1 \overline{\mathfrak{R}_z} \end{aligned} \right\} \quad (91)$$

wird. Ihre Bestimmung ist das einzige, was die subultramikroskopische Optik leisten kann, aber auch das einzige, was für sie nötig ist.

Die elektrische Doppelbrechung hängt nur von den g_{ik} ab, aber nicht von den b_{ik} und c_{ik} , hat also den früher [siehe (13) oder (16)] berechneten Wert. Da die c also weder in die Brechung noch in die Zirkularpolarisation oder das Kerrphänomen eingehen, ist der Tyndalleffekt die einzige Möglichkeit, Aufschluß über die Größe C [siehe (88)] zu bekommen.

§ 7. Tyndalleffekt gelöster optisch aktiver Substanzen. Bei Flüssigkeiten versagt, wie wir gesehen haben, die molekular-theoretische Behandlungsweise, jedoch können wir mittels eines Kunstgriffs — wenigstens für sehr verdünnte Lösungen — die phänomenologische Methode auf jene zurückführen.

Zu dem Zweck sehen wir vorerst einmal von der Asymmetrie der Bindungen (d. h. der molekularen Anisotropie) sowie der optischen Aktivität ab, nehmen also an, daß für eine Molekel des gelösten Stoffes bzw. des Lösungsmittels die folgende Beziehung zwischen dem elektrischen Moment und der erregenden Kraft gilt¹⁾:

$$p = g \mathfrak{R}; \quad p' = g' \mathfrak{R}. \quad (92)$$

Dann folgt für die optische Dielektrizitätskonstante

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} (Ng + N'g'). \quad (93)$$

N' bedeutet dabei die Anzahl Molekeln des Lösungsmittels pro Volumeinheit, wenn gleichzeitig N Molekeln des gelösten Stoffs zugegen sind.

Bezeichnen wir mit N'_0 die für das reine Lösungsmittel geltende Zahl und setzen

$$N'_0 - N' = nN, \quad (94)$$

so bedeutet n die Anzahl Molekeln des Lösungsmittels, die infolge der Auflösung von einer Molekel des gelösten Stoffs verdrängt werden.

Führen wir diesen Wert in (93) ein, so erhalten wir

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi N}{3} (g - ng') + \frac{4\pi N'_0}{3} g'. \quad (95)$$

¹⁾ Die Größe g im folgenden ist also nicht, wie früher, die lineare Invariante, sondern es ist $g_{11} = g_{22} = g_{33} = g$.

Ist ε_0 die Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels ($N=0$), so geht (95) in

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} = \frac{4\pi N}{3} (g - n g') \quad (96)$$

über und für sehr verdünnte Lösungen (ε genähert gleich ε_0) in

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = 4\pi N (g - n g') \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{3} \right)^2. \quad (97)$$

Vergleichen wir diese Formel mit der für Gase gültigen

$$\varepsilon - 1 = 4\pi N g,$$

so sehen wir, daß $\varepsilon - 1$ durch $\varepsilon - \varepsilon_0$,

$$g \text{ durch } (g - n g') \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{3} \right)^2$$

zu ersetzen ist.

Unter denselben Voraussetzungen wollen wir den Extinktionskoeffizienten ableiten. Dieser setzt sich nach § 5 additiv aus zwei Gliedern h_1 und h_2 zusammen, von denen das erste sich nur sehr wenig mit der Konzentration ändert, also genähert als Absorption h_0 des reinen Lösungsmittels angesehen werden kann, während das zweite nach (71) den Wert

$$h_2 = \frac{8\pi^3 M_2}{3\lambda^4 N_0 \varrho} c \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right)^2$$

hat. Für sehr verdünnte Lösungen ist $\frac{\partial \varepsilon}{\partial c} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{c}$, also

$$h = h_0 + \frac{8\pi^3 M_2}{3\lambda^4 N_0 \varrho c} (\varepsilon - \varepsilon_0)^2$$

und mit Benutzung von (97) unter Berücksichtigung der Beziehung

$$\frac{N M_2}{\varrho N_0} = c$$

$$h - h_0 = \frac{8\pi^3 N}{3\lambda^4} (4\pi)^2 (g - n g')^2 \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{3} \right)^4. \quad (98)$$

Die dem gelösten Stoff zuzusprechende Absorption berechnet sich also auch genau wie in der Molekulartheorie bei Gasen; es muß nur

$$g \text{ durch } (g - n g') \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{3} \right)^2$$

ersetzt werden.

Dieses Ergebnis läßt sich nun auf den Fall erweitern, daß die Molekeln des Lösungsmittels und des gelösten Stoffs keine Kugelsymmetrie aufweisen, und daß dieser überdies optisch aktiv ist.

Ganz analoge Mittelwertbildungen wie früher ergeben dann nämlich

$$\left. \begin{aligned} \overline{p_x'^2} &= \frac{4\pi}{15c} \left\{ (g^2 - 3G) - n(3\Gamma - gg') + n^2(g'^2 - 3G') \right\} (J_h^0 + J_v^0) \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^4 \\ \overline{p_y'^2} &= \frac{4\pi}{15c} \left[\left\{ (3g^2 - 4G) - 2n(2\Gamma + gg') + n^2(3g'^2 - 4G') \right\} J_h^0 \right. \\ &\quad \left. + \left\{ (g^2 - 3G) - n(3\Gamma - gg') + n^2(g'^2 - 3G') \right\} J_v^0 \right] \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^4 \\ \overline{p_z'^2} &= \frac{4\pi}{15c} \left[\left\{ (g^2 - 3G) - n(3\Gamma - gg') + n^2(g'^2 - 3G') \right\} J_h^0 \right. \\ &\quad \left. + \left\{ (3g^2 - 4G) - 2n(2\Gamma + gg') + n^2(3g'^2 - 4G') \right\} J_v^0 \right] \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^4 \end{aligned} \right\} \quad (99)$$

Hier ist

$$\Gamma = g_{11} g'_{11} + g_{22} g'_{22} + g_{33} g'_{33} + 2(g_{23} g'_{23} + g_{31} g'_{31} + g_{12} g'_{12})$$

die schon früher benutzte Simultaninvariante [siehe Gl. (14)] und J_h^0 bzw. J_v^0 bedeuten die Intensitäten des horizontal bzw. vertikal schwingenden Primärstrahls.

Dazu kommen die Werte $\overline{p''^2}$, so daß im ganzen

$$\left. \begin{aligned} \overline{p_x^2} &= \frac{4\pi}{c} \mathfrak{A}_3 (J_h^0 + J_v^0) \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^4, \\ \overline{p_y^2} &= \frac{4\pi}{c} (\mathfrak{A}_1 J_h^0 + \mathfrak{A}_2 J_v^0) \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^4, \\ \overline{p_z^2} &= \frac{4\pi}{c} (\mathfrak{A}_3 J_h^0 + \mathfrak{A}_1 J_v^0) \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^4, \end{aligned} \right\} \quad (100)$$

wo die \mathfrak{A} die folgenden Invariantenkombinationen sind:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{A}_1 &= \frac{1}{15} \{ (3g^2 - 4G) - 2n(2\Gamma + gg') + n^2(3g'^2 - 4G') \}, \\ \mathfrak{A}_2 &= \frac{1}{15} \{ (g^2 - 3G) - n(3\Gamma - gg') + n^2(g'^2 - 3G') + (3b^2 - 4B) \}, \\ \mathfrak{A}_3 &= \frac{1}{15} \{ (g^2 - 3G) - n(3\Gamma - gg') + n^2(g'^2 - 3G') + (b^2 - 3B) + 5C \} \end{aligned} \right\} \quad (101)$$

und die von den gelösten Teilchen ausgehende Strahlung sich aus (100) nun genau so berechnet, als ob diese sich im freien Äther befänden. Zu dieser Strahlung kommt die des reinen Lösungsmittels additiv hinzu.

Die Beziehungen sind, besonders durch das Zusammenwirken von Lösungsmittel und gelöstem Stoff, schon recht kompliziert, und Resultate, die zur Bestimmung der molekularen Konstitution beitragen, sind deshalb vorderhand wohl nur zu erwarten, wenn, wie bei Zucker, die gelösten Molekeln so groß sind, daß man genähert das vom Lösungsmittel zerstreute Licht ganz vernachlässigen kann.

§ 8. Zahlenwerte. Eine entscheidende Prüfungsmöglichkeit der von uns entwickelten Theorie stellt die Formel (61) dar, welche es gestatten soll, den Depolarisationsgrad aus der Kompressibilität, dem Brechungsexponenten und der Kerrkonstante zu berechnen. Deshalb sollen für Benzol und Schwefelkohlenstoff die numerischen Rechnungen durchgeführt werden.

Tabelle 1. Benzol.

λ in $\mu\mu$	ν	$\beta \frac{(\nu^2-1)^2(\nu^2+2)^2}{9} \cdot 10^{10}$	ξ	$\pi \nu \lambda B \cdot 10^{10}$	Θ'	$\Delta' = \frac{\Theta'}{1 + \Theta'}$	φ	f
660	1,4935	2,732	1,042	0,1579	0,7730	0,4360	33° 26'	2,479
580	1,4992	2,832	1,023	0,1624	0,7798	0,4381	33° 30'	2,495
440	1,5191	3,207	0,9620	0,1774	0,7978	0,4438	33° 40'	2,534

Brechungsexponent ν und Kerrkonstante B sind Messungen von McComb¹⁾ entnommen, und zwar für 23,7°. Die Kompressibilität ist²⁾ $\beta = 91,7 \cdot 10^{-6}$ 1/Atm.; die zur Berechnung von ξ [Gl. (59)] nötige Dielektrizitätskonstante hat den Wert³⁾ $\epsilon = 2,270$.

Aus diesen Daten folgt nach (61) der Depolarisationsgrad Θ' . $\Delta' = \frac{\Theta'}{1 + \Theta'}$ bedeutet das Verhältnis der Intensität des horizontal zu der des vertikal schwingenden Tyndall-Lichts. Der der direkten Beobachtung zugängliche Winkel φ ist definiert durch $\operatorname{tg}^2 \varphi = \Delta'$.

Tabelle 2. Schwefelkohlenstoff.

λ in $\mu\mu$	ν	$\beta \frac{(\nu^2-1)^2(\nu^2+2)^2}{9} \cdot 10^{10}$	ξ	$\pi \nu \lambda B \cdot 10^{10}$	Θ'	$\Delta' = \frac{\Theta'}{1 + \Theta'}$	φ	f
656	1,6184	5,459	1,007	0,934	1,871	0,6514	38° 55'	5,532
589	1,6276	5,750	0,9808	0,970	1,886	0,6536	38° 57'	5,586
431	1,6770	7,425	0,8632	1,171	1,966	0,6628	39° 9'	5,873

Die in dieser Tabelle gültige Temperatur ist 20°. Nach Lyon⁴⁾ kann man B für CS₂ als Funktion der Wellenlänge durch die Formel $\nu \lambda B = 1,134 \cdot 10^{-11}(\nu^2 - 1)^2$ darstellen. Nach Röntgen⁵⁾ ist $\beta = 89,5 \cdot 10^{-6}$ 1/Atm.; nach Isnardi³⁾ $\epsilon = 2,627$.

¹⁾ H. E. McComb, Phys. Rev. **29**, 535, 1909.

²⁾ W. C. Röntgen, Wied. Ann. **44**, 22, 1891.

³⁾ H. Isnardi, ZS. f. Phys. **9**, 174 und 178, 1922.

⁴⁾ N. Lyon, Ann. d. Phys. (4) **46**, 764, 1915.

⁵⁾ W. C. Röntgen, Wied. Ann. **44**, 22, 1891.

Bemerkenswert ist der Unterschied in der Depolarisation des Dampfes und der Flüssigkeit, der aus folgender Tabelle erhellt.

Tabelle 3.

	A'	
	C_6H_6	CS_2
Dampf ¹⁾	0,060	0,12
Flüssigkeit ²⁾	0,44	0,65

Die Einsteinsche Theorie des Tyndall-Lichts muß also vervollständigt werden, nicht nur bezüglich der Polarisationsverhältnisse, sondern auch z. B., was den Wert des Extinktionskoeffizienten anbetrifft, denn nach Formel (60) muß der Einsteinsche Wert

$$h = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} \beta (\nu^2 - 1)^2 \left(\frac{\nu^2 + 2}{3} \right)^2$$

mit dem „Korrektionsfaktor“

$$f = 1 + \frac{240\pi\nu\lambda B}{\beta(\nu^2 - 1)^2(\nu^2 + 2)^2} \quad (102)$$

multipliziert werden. Dieser findet sich in der letzten Kolumne der Tabellen 1 und 2 und zeigt durch seine stark von 1 abweichenden Werte, daß die Einsteinsche Formel auch nicht genähert gilt, wenn ein stärkerer Kerreffekt vorliegt.

Ferner wollen wir den Extinktionskoeffizienten für Rohrzucker- und NaCl-Lösungen berechnen, und zwar nach den Formeln (68), (69) und (70), trotzdem wir uns bewußt sind, daß bei der Ableitung dieser Beziehungen sowohl die Asymmetrie der Bindungen (spontane Anisotropie), als auch die optische Aktivität (bei Zucker) wie die Schwankungen des Dissoziationsgrades (bei NaCl) unberücksichtigt geblieben sind.

Tabelle 4. Rohrzuckerlösungen.

c	$\beta \cdot 10^6 \text{ l/Atm.}$	ν_D^{20}	δ_1	$-\frac{\partial \log \pi}{\partial c}$	Q_{20}	$\frac{\partial Q}{\partial c}$	δ_2	$\frac{\delta_2}{c}$	$\delta = \delta_1 + \delta_2$
0,00	45,3	1,3330	1,042	0,05257	0,9982	0,382	0,000	48,07	1,042
0,10	41,7	1,3479	1,087	0,06528	1,038	0,414	4,570	45,70	5,657
0,20	38,8	1,3639	1,147	0,08322	1,081	0,446	8,352	41,76	9,499
0,25	37,6	1,3723	1,193	0,09508	1,103	0,462	9,812	39,25	11,00

Konzentration bedeutet die Anzahl Gramm Zucker in 1g Lösung.

¹⁾ Nach Messungen von R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. (A) 95, 155, 1918; siehe auch R. Gans, Ann. d. Phys. (4) 65, 111, 1921.

²⁾ Dies sind die aus Tabelle 1 und 2 entnommenen berechneten Werte, die aber, wie wir im experimentellen Teil sehen werden, mit den Beobachtungen übereinstimmen.

Die Kompressibilitäten sind den Beobachtungen Tait's¹⁾ entnommen und gelten eigentlich für 12,4°.

Der Brechungsexponent einer Lösung läßt sich im allgemeinen nach der Lorentz-Lorenzschen Theorie in der Form

$$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \frac{1}{\varrho} = Kc + \frac{\nu_0^2 - 1}{\nu_0^2 + 2} \frac{1}{\varrho_0} (1 - c) \quad (103)$$

darstellen, wo der Index 0 sich auf das Lösungsmittel bezieht. Für Wasser von 20° ist $\frac{\nu_0^2 - 1}{\nu_0^2 + 2} \frac{1}{\varrho} = 0,2062$. Bei Zuckerlösungen von 20° ergibt sich merkwürdigerweise nach den Messungen von Schönrock²⁾, daß K genau den gleichen Wert 0,2062 hat wie $\frac{\nu_0^2 - 1}{\nu_0^2 + 2} \frac{1}{\varrho_0}$, so daß

$$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} = 0,2062 \varrho \quad (104)$$

zwar der Dichte proportional, aber von der Konzentration explizite unabhängig ist. Nun ist

$$\varrho \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \right)_c = \frac{(\nu^2 - 1)(\nu^2 + 2)}{3} \quad (104')$$

und also nach (69)

$$\delta_1 = \beta R T \frac{(\nu^2 - 1)^2 (\nu^2 + 2)^2}{9} \quad (105)$$

Ferner ist nach (70)

$$\delta_2 = \frac{M_1 c}{\varrho \left(-\frac{\partial \ln \pi}{\partial c} \right)} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right)_p^2 \quad (106)$$

Dampfspannungsbeobachtungen von Dieterici, Mayer und Smits³⁾

ergeben die Interpolationsformel $\pi = 4,620 - 0,2429 \frac{c}{1 - c}$, also

$-\frac{\partial \pi}{\partial c} = \frac{0,2429}{(1 - c)^2}$, woraus sich die Werte $-\frac{\partial \ln \pi}{\partial c}$ der Tabelle berechnen lassen.

¹⁾ Tait, Landolt-Börnstein-Tabellen, S. 60. Der β -Wert für die 25proz. Lösung ist extrapoliert.

²⁾ O. Schönrock, ZS. Ver. d. D. Zuckerind. **61**, 421, 1911; Landolt-Börnstein-Tabellen, S. 1044. Ich finde in diesen Tabellen nur ν für die D -Linie angegeben. Messungen für andere Wellenlängen werden augenblicklich im hiesigen Institut ausgeführt.

³⁾ C. Dieterici, Wied. Ann. **62**, 616, 1897; auch Landolt-Börnstein-Tabellen, S. 410; R. Mayer, Ann. d. Phys. (4) **31**, 423, 1910; A. Smits, Landolt-Börnstein-Tabellen, S. 413.

Allerdings gelten diese für 0°, sie dürfen aber unbedenklich für 20° angewandt werden, denn nach Kirchhoff¹⁾ ist

$$\frac{\partial \ln \pi_0 / \pi}{\partial T} = -\frac{1}{RT^2} q, \quad (107)$$

wo q die Wärme bedeutet, die beim Hinzufügen von 1 Mol Lösungsmittel zu einer sehr großen Menge Lösung der Konzentration c frei wird. Diese ist schon bei Zuckerlösungen sehr klein, um so mehr ihre Abhängigkeit von der Konzentration, die für den Temperaturkoeffi-

zienten von $\frac{\partial \ln \pi}{\partial c}$ in Frage kommt.

Schließlich ist

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c}\right)_p = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial c}.$$

Nun ist nach (104') $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho}$ berechenbar und da die Dichte sich durch die Formel

$$\varrho = 0,9982 + 0,382c + 0,16c^2$$

darstellen läßt, so ist

$$\frac{\partial \varrho}{\partial c} = 0,382 + 0,32c,$$

wir haben also alle Daten zur Ermittlung von δ_2 .

Aus der Nichtkonstanz von δ_2/c ersieht man, daß 25proz. Lösungen keineswegs mehr als unendlich verdünnt betrachtet werden dürfen, was ja auch schon aus der Variation von $\frac{\partial \ln \pi}{\partial c}$ hervorgeht.

Die letzte Kolonne der Tabelle 4 zeigt, daß eine 25proz. Zuckerlösung 10,5mal so stark diffus strahlt als Wasser (0proz. Lösung).

Fig. 1 stellt δ_1 , δ_2 und $\delta = \delta_1 + \delta_2$ als Funktion der Konzentration dar.

Tabelle 5. NaCl-Lösungen.

c	$(\nu^2 - 1)_D$	$(\nu^2 - 1)_{H_2O}$	Q_{18}	δ_1^D	$\delta_1^{H_2O}$	$-\left(\frac{\partial \ln \pi}{\partial c}\right)_{1000}$	$-\left(\frac{\partial \ln \pi}{\partial c}\right)_{00}$	$-\left(\frac{\partial \ln \pi}{\partial c}\right)_{180}$
0,00	0,7778	0,7980	0,9986	1,038	1,105	0,5333	0,5030	0,5100
0,10	0,8235	0,8455	1,071	1,096	1,170	0,8106	0,8126	0,8121
0,20	0,8650	0,8892	1,148	1,152	1,231	1,326	1,412	1,392
0,25	0,8978	0,9237	1,190	1,223	1,311	1,769	1,942	1,902

¹⁾ G. Kirchhoff, Pogg. Ann. 104, 1856; Ges. Abh., S. 492.

Tabelle 5 (Fortsetzung).

c	$\frac{\partial Q}{\partial c}$	$\left[\frac{(\varepsilon+2)^2}{3}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c}\right)_p\right]^D$	$\left[\frac{(\varepsilon+2)^2}{3}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c}\right)_p\right]^{H_\gamma}$	$\left(\frac{\delta_2}{c}\right)_D$	$\left(\frac{\delta_2}{c}\right)_{H_\gamma}$	δ_2^D	$\delta_2^{H_\gamma}$	δ^D	δ^{H_γ}
0,00	0,725	0,0990	0,1020	7,832	8,504	0,0000	0,0000	1,038	1,105
0,10	0,745	0,0956	0,0988	4,493	4,910	0,4493	0,4910	1,545	1,661
0,20	0,813	0,1004	0,1038	2,819	3,087	0,5638	0,6174	1,716	1,848
0,25	0,845	0,1034	0,1070	2,185	2,401	0,5460	0,6002	1,769	1,911

Nach Messungen von Bender¹⁾ ist für $t = 18^\circ$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \right)_D &= (0,2062 - 0,0506 c) \varrho, \\ \left(\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \right)_{H_\gamma} &= (0,2104 - 0,0506 c) \varrho. \end{aligned} \right\} \quad (108)$$

Die Dichte ist Messungen Benders²⁾ entnommen. Daraus ergeben sich die Werte $\nu^2 - 1$ der Tabelle für die D -Linie ($\lambda = 589$) und für die H_γ -Linie ($\lambda = 434$).

Für die Kompressibilität habe ich keine Werte gefunden. In Ermangelung eines Besseren nehme ich dieselben Werte wie für Zuckerlösungen (Tabelle 4). Übrigens zeigen Beobachtungen von Tait³⁾ an Brunnenwasser und Seewasser, daß der so begangene Fehler nicht groß sein kann. Mit diesen Daten ist δ_1 nach (105) berechnet.

Die Dampfspannungsmessungen Dieterici's⁴⁾ bei 0° kann man durch die Formel

$$\pi = 4,620 - 2,324 \frac{c}{1-c} - 2,381 \left(\frac{c}{1-c} \right)^2$$

darstellen, während nach Tammann⁵⁾ für 100°

$$\pi = 760 - 405,4 \frac{c}{1-c} - 278,2 \left(\frac{c}{1-c} \right)^2$$

ist. Daraus berechnet sich $\frac{\partial \ln \pi}{\partial c}$ für 0 und 100° und der entsprechende Wert für 18° mittels der Kirchhoffschen Formel (107), indem man annimmt, daß die Verdünnungswärme q zwischen 0 und 100° nicht wesentlich von der Temperatur abhängt. Dann folgt nämlich durch Integration von (107)

$$\left(\frac{\partial \ln \pi}{\partial s} \right)_{18} = \left(\frac{\partial \ln \pi}{\partial c} \right)_0 + \left[\left(\frac{\partial \ln \pi}{\partial c} \right)_{100} - \left(\frac{\partial \ln \pi}{\partial c} \right)_0 \right] \frac{18}{100} \cdot \frac{273 + 100}{273 + 18}.$$

¹⁾ C. Bender, Wied. Ann. **39**, 89, 1890.

²⁾ Derselbe, ebenda **20**, 560, 1883.

³⁾ Landolt-Börnstein-Tabellen, S. 61.

⁴⁾ C. Dieterici, Wied. Ann. **42**, 513, 1891.

⁵⁾ G. Tammann, Tabellen von Landolt-Börnstein, S. 414.

Zwecks Ermittlung von $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c}\right)_p$ berücksichtigen wir, daß für jede Größe ε die thermodynamische Beziehung gilt

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c}\right)_p = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c}\right)_q + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial q}\right)_c \left(\frac{\partial q}{\partial c}\right)_p, \quad (109)$$

und auf diese Formel können wir (108) in der Form

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = (A + Bc)q \quad (110)$$

anwenden, so daß

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c}\right)_p = \frac{(\varepsilon + 2)^2}{3} \left[Bq + (A + Bc) \frac{\partial q}{\partial c} \right]. \quad (111)$$

q und $\frac{\partial q}{\partial c}$ ergeben sich aus den erwähnten Messungen von Bender (siehe Tabelle 5), so daß wir mittels (111) δ_2 aus (106) berechnen können.

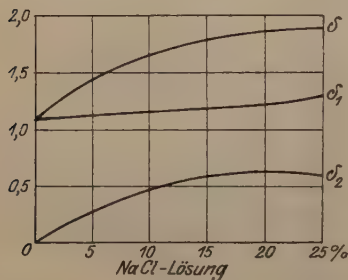


Fig. 2.

Das Diagramm Fig. 2 stellt δ_1 , δ_2 und δ für $\lambda = 434 \text{ m}\mu$ als Funktion der Konzentration dar.

Wir sehen den wesentlichen Unterschied zwischen den NaCl- und den Zuckerlösungen, denn die 25proz. NaCl-Lösung strahlt nur 1,73 mal so stark wie Wasser, während die 25proz. Zuckerlösung 10,5 mal so stark strahlt. Ferner ersieht man aus den beiden Diagrammen¹⁾, daß man bei Zucker

durch Erhöhung der Konzentration noch eine Verstärkung des Effekts erreichen könnte, weil δ_1 fast konstant ist, δ_2 noch einen starken Anstieg zeigt. Dagegen nimmt δ_2 für NaCl schon bei 25 Proz. ab, und da δ_1 kaum wächst, haben wir schon fast das Maximum von δ erreicht.

§ 9. Versuchsergebnisse. Die Versuche wurden sowohl an reinen Flüssigkeiten als auch an Lösungen von Rohrzucker und Salzen in Wasser angestellt.

Die Beleuchtung erfolgte mit Sonnenlicht, das mittels eines Zeiss'schen Cölostaten und Hilfsspiegels in den völlig verdunkelten Beobachtungsraum hineingeworfen wurde. Durch eine Linse von 92 cm Brennweite und 12,5 cm Durchmesser wurden die Strahlen in der Brennebene vereinigt und durch eine zweite Linse von 17,3 cm Brennweite und 4 cm Durchmesser wieder parallel gemacht. Durch die

¹⁾ Man beachte die verschiedenen Maßstäbe der Ordinaten.

Benutzung dieser beiden Linsen gewinnt man erheblich an Helligkeit, natürlich auf Kosten exakter Parallelität der Strahlen, doch war deren Divergenz immer noch so klein, daß sie bei den Messungen des Depolarisationsgrades zu keinem merklichen Fehler Anlaß geben konnte. Vorbedingung für die Messung der Depolarisation der Sekundärstrahlen ist nämlich, daß die primären Schwingungen in einer (bei uns vertikalen) Ebene erfolgen, weil sonst schon durch die Kon- oder Divergenz des Lichts auf jeden Fall sowohl vertikale als auch horizontale Schwingungen in den Molekeln erregt werden, selbst wenn diese Kugelsymmetrie besitzen.

1. Reine Flüssigkeiten. Wichtig ist natürlich, daß die Flüssigkeiten rein waren, besonders daß sie nicht suspendierte Teilchen ent-

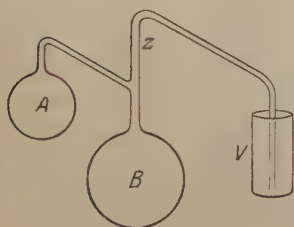


Fig. 3.

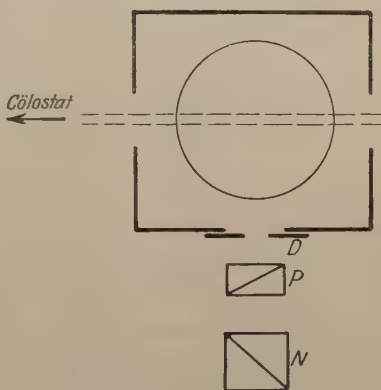


Fig. 4.

hielten, da das von diesen abgebeugte Licht natürlich ungleich intensiver wäre als der Tyndalleffekt der Molekeln, denn die Lichtzerstreuung ist dem Quadrat des Teilchenvolumens, d. h. der sechsten Potenz des Durchmessers proportional.

Das Reinigungsverfahren bestand bei Benzol und Schwefelkohlenstoff in Destillation im Vakuum¹⁾, bei Wasser und Lösungen in Ultrafiltration.

Die Glasballons *A* und *B* wurden mit reiner Flüssigkeit von Merck gefüllt. Sodann wurde durch Sieden die Luft verdrängt, wobei der Dampf in der Vorlage *V* kondensiert wurde, und bei *Z* (Fig. 3) abgeschmolzen. Sodann brachte man alle Flüssigkeit nach *B* und destillierte einen Teil durch geringe Erwärmung von *B* im Wasserbad und Abkühlung von *A* mit Eis und Wasser langsam hinüber,

¹⁾ Vgl. Martin, Chem. Abstracts 8, 3739, 1914 (mir unzugänglich); siehe auch F. B. Kenrick, Journ. phys. chem. 26, 72, 1922.

spülte hiermit *A* gut aus und ließ dann die Flüssigkeit von *A* nach *B* zurückfließen. Das wiederholte man einige Male und füllte schließlich den Ballon *A* mittels langsamer Destillation völlig. Bei CS_2 befand sich in *B* außerdem noch etwas metallisches Quecksilber, mit dem die Flüssigkeit vor der Destillation geschüttelt wurde.

Um trotz der Kugelform des Ballons paralleles Licht zu haben, wurde er in einen kubischen, allseitig geschlossenen Kasten (Fig. 4) aus Eisenblech gesetzt, der dieselbe Flüssigkeit enthielt wie der Ballon selbst, und der drei Fenster aus Planglas hatte, links und rechts eins zum Ein- bzw. Austritt des vom Cölostaten kommenden Sonnenlichts und das dritte vorn zum Beobachten der seitlich abgelenkten Tyndallstrahlung, die bei Benzol und Schwefelkohlenstoff bequem mit bloßem Auge sichtbar war und deutlich blau aussah.

Es handelte sich nun darum, nachzuweisen, daß wir es wirklich mit Licht zu tun hatten, das von den Molekeln der Flüssigkeit abgelenkt war, und nicht etwa von kleinen suspendierten Fremdkörpern, die trotz der mehrfachen langsamen Destillation und Auswaschung des Ballons noch zurückgeblieben sein könnten. Das war zwar recht unwahrscheinlich, denn die Flüssigkeiten waren vollkommen klar, und trotzdem entstrahlte ihnen bei Beleuchtung mit Sonnenlicht ein helles blaues Licht, das ohne weiteres nicht von Fluoreszenzlicht zu unterscheiden war.

Entscheidend mußte die Messung des Depolarisationsgrades sein, weil dieser sich ja aus der Kompressibilität, dem Brechungsexponenten und der Kerrkonstante nach (61) berechnen läßt und in Tabelle 1 und 2 des § 8 auch wirklich von uns berechnet worden ist.

Zu dem Zweck stellten wir vor das vordere Fenster das ganz mit Licht gefüllte Diaphragma *D*, dann das achromatisierte doppelbrechende Prisma *P* und schließlich den Nicol *N* mit Kreisteilung.

Die Entfernung zwischen *P* und *D* wurde so bemessen, daß die beiden Bilder des rechteckigen Diaphragmas sich gerade berührten, so daß der Nicol auf Verschwinden der Trennungslinie (Halbschatten) eingestellt werden konnte. Das obere Bild rührte von horizontal, das untere von vertikal schwingendem Licht her.

Die Tatsache dieser teilweisen Polarisierung bewies schon, daß das seitliche Licht nicht nur Fluoreszenzlicht war¹⁾. Daß es praktisch ausschließlich Tyndallstrahlung ist, erkennt man durch Einschalten

¹⁾ Man beachte jedoch, daß F. Weigert, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **1**, 100, 1920; Phys. ZS. **23**, 232, 1922 (s. auch G. C. Schmidt, ebenda S. 233), neuerdings polarisiertes Fluoreszenzlicht beobachtet haben.

von Farbenfiltern in den Primärstrahlengang, denn man sah dann immer beide Felder ebenso gefärbt wie den Primärstrahl.

Stellte man mittels des Nicols auf Halbschatten ein, indem man seine Schwingungsebene um den Winkel φ nach oben oder nach unten gegen die Horizontale neigte (praktisch wurde immer dieser doppelte Winkel 2φ gemessen), so gilt

$$\operatorname{tg}^2 \varphi = \Delta',$$

wo φ und Δ' die in den Tabellen des § 8 berechneten Größen sind.

Es ergab sich als Mittel aus sechs Beobachtungen für weißes Licht:

Tabelle 6.

Stoff	φ beobachtet		φ ber.	Δ' beobachtet		Δ' ber.
	Gans	Martin u. Lehrman		Gans	Martin u. Lehrman	
Benzol	34,3 ⁰	34,8 ⁰	33,5 ⁰	0,465	0,485	0,44
Schwefelkohlenstoff .	38,65 ⁰	40,1	39,0 ⁰	0,640	0,71	0,65

Die Tabelle enthält nicht nur die von mir, sondern auch die von Martin und Lehrman¹⁾ beobachteten Werte.

Die gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und der Theorie läßt wohl keinen Zweifel mehr daran, daß wir es hier wirklich mit Tyndall-Licht zu tun haben, und daß zwischen der Depolarisation und dem Kerr-effekt der Zusammenhang besteht, den wir vorausgesagt haben²⁾, und sie bestätigt uns die Existenz spontaner, vorübergehend auftretender Anisotropie in Flüssigkeiten.

Messungen in verschiedenen Spektralbereichen ergaben

Tabelle 7.

Benzol			Schwefelkohlenstoff		
Lichtsorte	φ	Δ'	Lichtsorte	φ	Δ'
Rot	34,2 ⁰	0,461	Rot	38,6 ⁰	0,637
Orange	34,6	0,477	Blau	38,7	0,642
Grün	35,6	0,511			
Blaugrün	35,6	0,513			
Blau	34,4	0,470			

1) W. H. Martin und S. Lehrman, Journ. phys. chem. 26, 75, 1922.

2) Für Gase habe ich bereits früher den analogen Zusammenhang nachgewiesen. Siehe R. Gans, Contribución al estudio de las ciencias. Universidad de La Plata 2, 647, 1920; Ann. d. Phys. (4) 65, 97, 1921.

Die Dispersion sowie die absoluten Werte bei C_6H_6 sind ein wenig größer, als es die Theorie verlangt, jedoch liegen die Abweichungen wohl an der Grenze der Beobachtungsfehler.

Tabelle 7a.

Lichtsorte	φ
Orange	45,5 ⁰
Grün	45,0
Blaugrün	46,4

Aus der Theorie folgt, daß, wenn das einfallende Licht linear polarisiert ist, und zwar in der durch den Primärstrahl und die zu ihm senkrechte Beobachtungsrichtung definierten Ebene schwingend, der dem Halbschatten entsprechende Winkel φ den Wert 45° haben muß. Wir schalteten deshalb in den Strahlengang des Sonnenlichts einen Nicol mit horizontaler Schwingungsebene ein und beobachteten in Übereinstimmung mit der Theorie.

Wir legen auf diese Tatsache Wert, weil bei drehenden Substanzen nach (100) in diesem Falle $\operatorname{tg}^2 \varphi = \frac{\mathfrak{N}_3}{\mathfrak{N}_2}$, also $\neq 1$, gilt.

Bei Wasser kam ich mit dem Destillationsverfahren nicht zum Ziel, denn man sah stets in dem schwachen Tyndall-Licht helle szintillierende Teilchen. Nun ist es ja bekannt¹⁾, daß auch ultramikroskopisch kleine Partikeln, die stark von der Kugelform abweichen, durch dieses Aufblitzen, welches bei ganz bestimmter Orientierung erfolgt, auch mit bloßem Auge sichtbar sind. Offenbar war die Glasorte des Ballons, die mir zur Verfügung stand, in Wasser verhältnismäßig leicht löslich und gab zur Bildung solcher störenden Submikronen Anlaß.

Deshalb wandte ich bei Wasser die Methode der Ultrafiltration an, zumal ich bei Lösungen auf diese doch zurückgreifen mußte.

Nach verschiedenen Vorversuchen fand ich das Verfahren von Le Blanc und Wolski²⁾ am geeignetsten. Der Trog (Fig. 5) aus planparallelen Glasplatten (35 × 35 × 45 cm) wurde oben mit einem Trichter, unten mit einem S-förmigen Rohr versehen. Im Trichter befand sich ein mit Kollodium imprägniertes Faltenfilter aus Taffetseide. Das Ganze stand unter einer Glasglocke, in der sich durch Watte filtrierte, völlig staubfreie Luft befand. Die Flüssigkeit konnte

¹⁾ I. Traube und P. Klein, Phys. ZS. **23**, 171, 1922. Wegen der Erklärung siehe H. Siedentopf, ZS. f. wiss. Mikr. **29**, 1, 1912.

²⁾ Siehe M. Le Blanc, Ber. d. sächs. Akad. d. Wiss. **72**, 24, 1920; P. Wolski, Kolloidchemische Beihefte **13**, 137, 1920.

mittels eines oben an der Glocke befindlichen, mit Hahn versehenen Reservoirs in den Trichter nachgefüllt werden, ohne daß die Glocke fortgenommen zu werden brauchte. Indem die auf diese Weise ultrafiltrierte Flüssigkeit tagelang tropfenweise durch den Trog floß und diesen sowie das Filter so durch Auswaschen reinigte, erhielt man schließlich Wasser, dessen bläuliche seitliche Strahlung bei Beleuch-

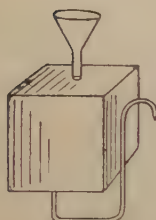


Fig. 5.

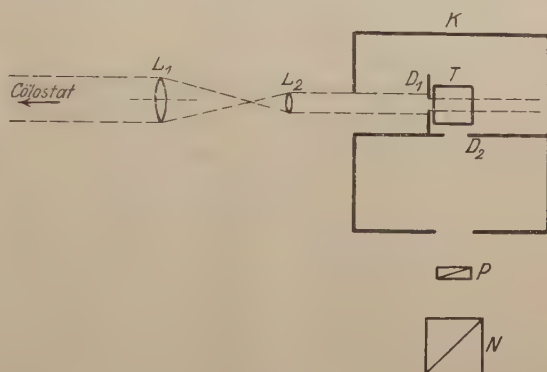


Fig. 6.

tung mit kräftigem Sonnenlicht im dunklen Zimmer sichtbar war und deren Intensität durch weiteres Ultrafiltrieren nicht mehr heruntergedrückt werden konnte.

Der Depolarisationsgrad dieser Tyndallstrahlung wurde ebenso wie früher gemessen. Nur befand sich der Trog *T* (Fig. 6) jetzt im Innern eines schwarzen Holzkastens *K*, in den das Sonnenlicht von links einfiel. Die Diaphragmen *D*₁ und *D*₂ sorgten dafür, daß kein falsches Licht ins Auge kam. *D*₁ war kreisförmig von 15 mm Durchmesser, *D*₂ rechteckig, 5 mm hoch, 12 mm breit. So ergaben sich bei Beobachtungen mit weißem Licht, die ich auch auf Leitungswasser und gewöhnliches destilliertes Wasser ausdehnte, die folgenden Resultate:

Tabelle 8. Wasser.

Behandlung ¹⁾	φ	Δ'
Leitungswasser	32,7 ⁰	0,41
„ zweite Probe	30,6	0,35
Destilliertes Wasser	24,7	0,21
Ultrafiltriertes Wasser Nr. 1	19,0	0,119
„ „ Nr. 2	19,1	0,120

¹⁾ Die beiden Proben ultrafiltrierten Wassers unterscheiden sich sowohl in den Küvetten als auch in den Filtern.

Der Wert $\Delta' = 0,12$ für ultrafiltriertes Wasser stimmt genau überein mit der Zahl, die Raman¹⁾ gelegentlich angibt, aber nicht mit dem Wert $\Delta' = 0,067$, der aus den Beobachtungen von Martin und Lehrman²⁾ folgt. Allerdings habe ich ein einziges Mal unter vielen Proben, die sich durch Filter und Tröge unterschieden, eine Probe gehabt, die den aus allen anderen ganz herausfallenden Wert $\Delta' = 0,057$ gab, jedoch war das besonders schlechte Wasser, in dem sich anscheinend Mikrobenkulturen gebildet hatten.

Im allgemeinen vermied ich diese Bildung durch Zusatz von 0,5 bis 1 Proz. Carbonsäure sowohl zum Wasser als auch zu den Zuckerlösungen, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Beobachtungen in den verschiedenen Spektralgebieten ergaben:

Tabelle 9. Wasser.

Lichtsorte	φ	Δ'	
		Gans	Raman ³⁾
Rot	20,2°	0,135	0,132
Orange	19,2	0,121	—
Gelb	—	—	0,103
Grün	18,9	0,117	0,115
Blaugrün	18,9	0,117	—
Blau	22,3	0,168	0,153
Violett	—	—	0,217

Die Übereinstimmung unserer Werte mit denen Ramans, dessen Flüssigkeiten nach ganz anderer Methode gereinigt waren, ist überraschend gut.

Schließlich wurde noch in den Primärstrahlengang ein Nicol mit vertikaler Schwingungsebene eingeschaltet, was zu folgenden Ergebnissen führte:

Tabelle 10.

Primärstrahl	φ	Δ	Θ
Natürlich	17,1°	0,0946	0,1046
Linear polarisiert	12,8	0,0516	0,0544

Nun soll nach der Theorie $\Theta = \frac{\Delta}{1 - \Delta}$ bei natürlichem Primärlicht doppelt so groß sein wie bei linear polarisiertem. Aus der Tabelle ergibt sich $\frac{0,1046}{2} = 0,0523$ bzw. 0,0544. Die Abweichung

¹⁾ C. V. Raman, Molecular diffraction of light, Calcutta 1922, S. 50.

²⁾ W. H. Martin und S. Lehrman, l. c. S. 78.

³⁾ C. V. Raman, l. c. S. 55.

vom Mittel $\Theta = 0,0533$ beträgt 2 Proz., d. h. auch diese Forderung der Theorie ist erfüllt.

Kleine Schwankungen in den Resultaten bei verschiedenen Proben scheinen mit der Löslichkeit des Glases oder Kittes in Beziehung zu stehen. Über diese Differenzen komme ich einstweilen nicht hinweg. Vielleicht würde ein Quarztrog zu konstanteren Zahlen führen oder das in Nordamerika in den Handel gebrachte „Pyrex“, ein Borsilikatglas, das noch weniger löslich sein soll als Jenaer Geräteglas¹⁾.

Außer den Variationen in der Qualität des Wassers kommt aber noch die durch die geringe Intensität der Tyndallstrahlung bei dieser Flüssigkeit bedingte Unsicherheit hinzu. Ist die Lichtstärke des seitlich zerstreuten Lichts bei Wasser an und für sich schon klein, so beträgt sie bei der Einstellung auf Halbschatten nur rund den zehnten Teil, wie aus dem Wert von Δ' hervorgeht.

2. Lösungen. Sodann ging ich zum Studium von ultrafiltrierten Zuckerslösungen über²⁾. Ich wählte als erste gerade diese Substanz, weil wegen der Größe der Molekel ein besonders kräftiger Effekt zu erwarten war.

In der Tat sieht man ohne Mühe das bläuliche Tyndall-Licht, dessen Strahlung viel stärker ist als bei reinem Wasser. Die Beobachtungen des Depolarisationsgrades ergaben bei einer 24,7proz. Lösung folgende Tabelle

Tabelle 11. 24,7proz. Rohrzuckerlösung.

Lichtsorte	Δ_n	Δ_v	Δ_h	$\bar{\Delta}$	$\frac{1}{2}\left(\bar{\Delta} + \frac{\Delta_n}{2}\right)$	δ Proz.	$\frac{\Theta'}{2}$	Θ	$\frac{1}{2}\left(\Theta + \frac{\Theta'}{2}\right)$	ϑ Proz.
Rot . . .	0,111	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Orange .	0,118	0,0585	0,863	0,0548	0,0569	+ 3,7	0,0669	0,0621	0,0645	+ 3,7
Grün . .	0,119	0,0612	0,931	0,0575	0,0584	+ 1,7	0,0674	0,0652	0,0663	+ 1,7
Blaugrün	0,118	0,0656	0,874	0,0610	0,0601	— 1,5	0,0671	0,0702	0,0686	— 2,8
Blau . .	0,0790	0,0427	0,410	0,0387	0,0391	— 1,0	0,0429	0,0447	0,0438	— 2,0

Tabelle 12. 35,7proz. Rohrzuckerlösung.

Lichtsorte	Δ_n	Δ_v	Δ_h	$\bar{\Delta}$	$\frac{1}{2}\left(\bar{\Delta} + \frac{\Delta_n}{2}\right)$	δ Proz.	$\frac{\Theta'}{2}$	Θ	$\frac{1}{2}\left(\Theta + \frac{\Theta'}{2}\right)$	ϑ Proz.
Rot . . .	0,191	0,0894	—	—	—	—	0,118	0,0982	0,108	+ 9,8
Orange .	0,180	0,0943	0,816	0,0845	0,0872	+ 3,0	0,109	0,104	0,107	+ 23,4
Grün . .	0,191	0,0876	0,669	0,0774	0,0865	+ 10,5	0,118	0,0960	0,107	+ 10,3
Blaugrün	0,153	0,0740	0,600	0,0659	0,0712	+ 7,8	0,0904	0,0799	0,0851	+ 6,7
Blau . .	0,0762	0,0310	0,297	0,0281	0,0331	+ 15,1	0,0412	0,0320	0,0366	+ 12,6
Weiß . .	0,168	0,0701	0,673	0,0635	0,0736	+ 13,6	0,101	0,0754	0,0880	+ 14,8

¹⁾ Siehe W. H. Martin und S. Lehrman, l. c. S. 77.

²⁾ Siehe auch meine vorläufige Mitteilung, Phys. ZS. 24, 65, 1923.

Entsprechende Beobachtungen an einer 35,7proz. Lösung finden sich in Tabelle 12.

In diesen Tabellen bedeuten Δ_n , Δ_v und Δ_h das Verhältnis der Intensität des horizontal zu der des vertikal schwingenden Tyndall-Lichtes, wenn der einfallende Strahl natürlich (n) bzw. linear polarisiert war, und zwar in der Vertikalebene (v) oder in der Horizontalebene (h) schwingend.

Nach den allerdings nur für sehr verdünnte Lösungen abgeleiteten Gleichungen (100) ist

$$\Delta_n = \frac{2\mathfrak{A}_3}{\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{A}_2}; \quad \Delta_v = \frac{\mathfrak{A}_3}{\mathfrak{A}_1}; \quad \Delta_h = \frac{\mathfrak{A}_3}{\mathfrak{A}_2}. \quad (112)$$

Diese Werte sind nicht unabhängig voneinander, sondern es gilt

$$\frac{\Delta_n}{2} = \frac{\Delta_v \Delta_h}{\Delta_v + \Delta_h}. \quad (113)$$

Um diese Beziehung zu prüfen, haben wir $\bar{\Delta} = \frac{\Delta_v \Delta_h}{\Delta_v + \Delta_h}$ berechnet.

Der Mittelwert $\frac{1}{2} \left(\bar{\Delta} + \frac{\Delta_n}{2} \right)$ aus $\bar{\Delta}$ und $\frac{\Delta_n}{2}$, die eigentlich gleich sein sollten, findet sich auch in den Tabellen sowie die Abweichung δ zwischen $\frac{\Delta_n}{2}$ und diesem Mittelwert in Prozenten, d. h.

$$\delta = \frac{\frac{\Delta_n}{2} - \bar{\Delta}}{\frac{\Delta_n}{2} + \bar{\Delta}} \cdot 100.$$

Außerdem ist der Depolarisationsgrad $\Theta' = \frac{\Delta_n}{1 - \Delta_n}$ für natürliches

und $\Theta = \frac{\Delta_v}{1 - \Delta_v}$ für vertikal schwingendes Primärlicht berechnet

worden. Wäre Zucker nicht drehend, so müßte $\frac{\Theta'}{2} = \Theta$ sein. Die

Abweichung ϑ vom Mittel $\frac{1}{2} \left(\Theta + \frac{1}{2} \Theta' \right)$ in Prozenten, d. h.

$$\vartheta = \frac{\frac{\Theta'}{2} - \Theta}{\frac{\Theta'}{2} + \Theta} \cdot 100$$

findet sich in der letzten Kolumne.

Der Vergleich von Tabelle 12 mit Tabelle 11 lehrt, daß die Δ für die höhere Konzentration größere Werte haben. Das kann nicht überraschen, da die Wechselwirkung der Molekeln infolge der elek-

trischen Molekularfelder die Depolarisation vergrößern muß. Es wäre demnach wichtig, Δ als Funktion der Konzentration zu bestimmen und auf unendlich verdünnte Lösungen zu extrapolieren, um die Werte für die isoliert gedachten Molekeln zu erhalten. Schwierig ist dabei, daß man bei größeren Verdünnungen einen Wert zwischen den auf Zucker und auf Wasser bezüglichen Konstanten messen wird.

Bei unseren Konzentrationen haben die Wassermolekeln nicht auf die Beobachtungen eingewirkt, denn die großen Zuckermolekeln beugen so viel stärker als die kleinen Wasserteilchen, daß das Wasser nur einen geringen Beitrag zur Gesamtwirkung geliefert hat (siehe das Diagramm Fig. 1).

Besonders auffallend ist, daß $\Delta_h \neq 1$ ist, wie wir es bei Benzol beobachtet haben (siehe Tabelle 7a), und wie es bei nicht drehenden Substanzen sein muß. Diese Abweichung des Δ_h von 1 ist nach Formel (101) eine Eigenschaft optisch aktiver Körper. Sie weist direkt auf die Tatsache hin, daß bei solchen Stoffen die Richtung des Primärstrahls einen Einfluß auf die Erregung der Momente hat, was in der Bornschen Theorie zum Ausdruck kommt. Wegen der Wichtigkeit dieser Frage für die Bestimmung der optischen Konstanten der Molekel soll dieser Punkt demnächst in anderer Weise genauer nachgeprüft werden.

Die Beziehung (113) stimmt bei der 24,7proz. Lösung recht gut (kleine δ), während bei der stärker konzentrierten — vielleicht infolge des wechselseitigen Einflusses der Teilchen aufeinander — systematische Abweichungen bemerkbar sind. Das kann nicht überraschen, da unsere in § 7 entwickelte Theorie nur für sehr verdünnte drehende Lösungen gilt.

Die Abweichungen ϑ von der Gesetzmäßigkeit $\frac{\Theta'}{2} = \Theta$, die nur für nicht drehende Substanzen gilt, sind bei der 24,7proz. Lösung nur recht gering. Unsere Messungen sind jedoch nicht so genau, daß wir diese Abweichungen als reell ansehen könnten, denn ist die Lichtstärke beim Einstellen auf Halbschatten bei der Messung von Δ_n schon gering, so gilt das um so mehr bei Δ_v (und in noch höherem Maße bei Δ_h). Die kleinen ϑ bei der verdünnteren Lösung scheinen also dafür zu sprechen, daß die Substanz sich im Tyndall-Licht merklich so verhält, als ob sie nicht drehend wäre, im Gegensatz zu der direkt auf die Zirkularpolarisation hinweisenden Tatsache, daß $\Delta_h \neq 1$ ist.

Dieser Widerspruch ist jedoch nur scheinbar, denn berechnet man

$$\Theta' = \frac{\Delta_n}{1 - \Delta_n} \text{ und } \Theta = \frac{\Delta_v}{1 - \Delta_v}$$

mittels der Beziehungen (112), so folgt

$$\frac{\Theta'}{2} = \frac{\Delta_h}{\frac{\Delta_h}{\Delta_v} - \Delta_h + (1 - \Delta_h)} \quad , \quad \Theta = \frac{\Delta_h}{\frac{\Delta_h}{\Delta_v} - \Delta_h} .$$

Beide Größen unterscheiden sich also nur um den Summanden $1 - \Delta_h$ im Nenner, der nach der Tabelle klein gegen $\frac{\Delta_h}{\Delta_v} - \Delta_h$ ist. Die Differenzen zwischen $\frac{\Theta'}{2}$ und Θ bilden also ein recht unempfindliches Kriterium dafür, ob die Invarianten b , B und C , die für die Zirkularpolarisation verantwortlich sind, sich schon im Tyndall-Licht bemerkbar machen. Wohl aber beweist dies die Tatsache, daß $\Delta_h = \frac{\mathfrak{A}_3}{\mathfrak{A}_2} \neq 1$ ist, wie sich aus (101) ergibt.

Vergleichen wir Tabelle 11 mit Tabelle 9, so sehen wir, daß der Depolarisationsgrad des Zuckers in dem mittleren Teil des sichtbaren Spektrums, d. h. für direkte Beobachtung, kaum von dem des Wassers abweicht.

Trotzdem Zucker- und Wassermolekeln also ungefähr die „gleiche Form“ haben, denn der Depolarisationsgrad mißt ja die Abweichung von der „Kugelgestalt“, beobachtete ich doch, wenn ich den Nicol in Fig. 6 durch einen photographischen Apparat ersetzte und das Phä-

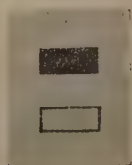


Fig. 7.



Fig. 8.

nomen photographierte, bei Wasser deutlich eine stärkere Abweichung von der Kugelgestalt als bei Zucker, d. h. Wasser- und Zuckermolekeln unterscheiden sich visuell kaum in der Form, wohl aber photographisch.

Der Grund dafür ist das in Tabelle 9 zum Ausdruck kommende Anwachsen von $\Delta' = \Delta_n$ bei Wasser für kürzere, photographisch wirksame Wellenlängen, während hier gerade nach Tabelle 11 der Depolarisationsgrad des Zuckers abnimmt.

Zwei photographische Reproduktionen mögen zur Illustration genügen.

Fig. 7 stellt eine 21,9proz. Zuckerlösung bei 7 Minuten Expositionsdauer dar, Fig. 8 ultrafiltriertes Wasser bei 80 Minuten Expositionsdauer. Das obere Feld entspricht dem depolarisierten Licht. Bei

den Aufnahmen wurde ein Blaufilter benutzt, das von 487 bis 427 μ durchlässig war.

Sodann wurden noch Versuche mit ultrafiltrierten Lösungen von 22,7 Proz. Na Cl, von 10,0 Proz. Mg SO₄, mit 6 Proz. Ba (NO₃)₂, 3,5 Proz. Hg Cl₂ und Li Cl vom Brechungsexponenten 1,3799 gemacht. Diese hatten orientierenden Charakter und zeigten durch die Expositionsdauer, daß ein Effekt vorhanden war, wenn auch in allen Fällen viel schwächer als bei Zucker. Der Depolarisationsgrad war bei allen diesen Substanzen von derselben Größenordnung wie bei Zucker oder Wasser, doch ist evident, daß wegen der geringen Strahlung bei diesen Salzlösungen nicht die Depolarisation der Salzmolekeln und Ionen allein beobachtet wurde, sondern ein Mittelwert zwischen ihr und der des Wassers.

Bevor nicht genauere quantitative Messungen vorliegen, können wir nur sagen, daß aus den Photographien sich zwar das Vorhandensein der Salzmolekeln merklich macht (Expositionsdauer), daß sie sich in der Form aber nicht wesentlich untereinander und vom Wasser unterscheiden.

Die viel schwächere Strahlung bei Salz- als bei Rohrzuckerlösungen, trotzdem die Brechungsexponenten aller dieser Lösungen erheblich von dem des Wassers abwichen (1,35 bis 1,38), beunruhigte mich anfänglich, weil ich damals dachte, die Differenz zwischen dem Brechungsindex der Lösung und dem des Wassers wäre wohl für den Effekt maßgebend. Erst das quantitative Studium der Erscheinung auf Grund der Schwankungstheorie (§ 8 und besonders die Kurven der Fig. 1 und 2) überzeugte mich, daß — im Einklang mit den Experimenten — nach der Theorie gar nicht mehr zu erwarten war. Roh gesprochen kommt das daher, daß die Brechung vom Gesamtvolumen der Teilchen abhängt, der Tyndalleffekt aber um so kleiner wird, je feiner verteilt diese Materie ist¹⁾.

§ 10. Untersuchungen anderer Autoren und allgemeine Bemerkungen. Gegenüber der in der vorliegenden Arbeit festgestellten Tatsache, daß sowohl in reinen Flüssigkeiten als auch in wässerigen Lösungen das Tyndallphänomen existiert — in Übereinstimmung mit kürzlich angestellten Beobachtungen von Raman (l. c.) und Martin und Lehrman (l. c.) —, hatte Spring²⁾ geglaubt, optisch

¹⁾ Deshalb sind auch Messungen von Verunreinigungen, etwa bei Abwässern, die den Tyndalleffekt zu Hilfe nehmen, wie das Tyndallmeter von Mecklenburg und Valentiner (ZS. f. Instrkde. 34, 909, 1914), nur mit Vorsicht zu gebrauchen, denn sie geben vergleichbare Werte nur dann, wenn man sicher ist, daß die Teilchengröße dieselbe ist.

²⁾ W. Spring, Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 153, 253, 1899; 29, 163, 1910.

leere Flüssigkeiten herstellen zu können. Dies wurde von Lobry de Bruyn und Wolff¹⁾ an Wasser bestätigt, jedoch fanden sie, daß Rohrzuckerlösungen eine seitliche Ausstrahlung aufweisen. Kangro²⁾ dagegen stellte photographisch fest, daß stets Licht, wie bei einer trüben Flüssigkeit, zu beobachten war. Auch Coehn³⁾ konstatierte diese Trübung in Zuckerlösungen, während er reines Wasser als optisch leer ansah.

Demgegenüber muß man sagen, daß, wenn ein Forscher keine Trübung festgestellt hat, es zweifelhaft ist, ob seine optische Anordnung empfindlich genug war. Wird andererseits eine seitliche Strahlung beobachtet, bleibt das Bedenken, ob die Reinigungsmethode genügt hat, um alle Fremdkörper auszuschließen.

Bezüglich der Reinigungsmethode stellt die von Le Blanc und Wolski (l. c) angewandte Ultrafiltration unter Ausschluß der direkten Berührung mit Luft einen großen Fortschritt dar, jedoch hatten sie eine für diese Zwecke ungenügende ultramikroskopische Beobachtungsmethode (vielleicht wegen der zu dünnen beleuchteten Schicht), denn sie glaubten, daß sowohl Wasser als auch u. a. Zuckerlösungen optisch leer zu erhalten seien, ja sie sahen nicht einmal bei Benzol das ziemlich kräftige seitlich zerstreute Licht.

Unsere Beobachtungen, welche trotz Ultrafiltration oder Destillation im Vakuum stets einen positiven und immer denselben Befund des Tyndall-Lichts gaben, sind bei aller Verschiedenheit der Behandlungsart in guter, zum Teil quantitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Raman sowie Martin und Lehrman und werden in vielen Punkten durch die Theorie aufs beste gestützt.

Wenn aber schon das reine Wasser einen Tyndalleffekt zeigt, ist es nicht mehr angängig, wie das vielfach geschieht, durch dieses Phänomen die echten Lösungen von den kolloidalen zu unterscheiden, und es fragt sich, ob und wie man zwischen kristalloiden und kolloidalen gelösten Stoffen in Zukunft wird unterscheiden können. Theoretisch kann man wohl sagen, daß die gelösten Teilchen kristalloider Stoffe alle untereinander gleich sind, während das bei Kolloiden keineswegs der Fall ist; aber beide Teile dieses Satzes bedürfen der Einschränkung, der erste Teil wegen auftretender Dissoziationen und Assoziationen, der zweite, weil man sich durch Zentrifugieren (Perrin), Ultrafiltrieren (Bechhold, Gans) sowie durch die Herstellungs-

¹⁾ C. A. Lobry de Bruyn und L. K. Wolff, *ibid.* **23**, 155, 1904.

²⁾ W. Kangro, *ZS. f. phys. Chem.* **87**, 257, 1914.

³⁾ A. Coehn, *ZS. f. Elektrochem.* **15**, 652, 1909.

art [Keimmethode von Zsigmondy¹⁾] dieser Gleichheit wenigstens nähern kann.

Bei der Beurteilung der Ergebnisse bezüglich der Tyndallstrahlung von Molekeln, besonders bei dem Vergleich dieses Effektes mit dem an kolloidalen Lösungen beobachteten, muß man sich gegenwärtig halten, daß das Volumen einer Benzolmolekel ungefähr $2,5 \cdot 10^{-20} \text{ mm}^3$ beträgt, während die kleinsten kolloidalen Goldteilchen rund 10^{-18} mm^3 , die von Perrin studierten kleinsten Gummiguttteilchen sogar $5 \cdot 10^{-12} \text{ mm}^3$ haben, und daß die Lichtzerstreuung dem Quadrat des Volumens der Partikel proportional ist.

La Plata, Instituto de Física, 4. Juni 1923.

¹⁾ R. Zsigmondy, Göttinger Nachr. 1916, S. 1.

Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von Röntgenstrahlen.

Von Ivar Waller in Göttingen.

(Eingegangen am 18. Juni 1923.)

Die ersten Berechnungen der Einwirkung der Wärmebewegung der Kristallatome auf die Interferenz von Röntgenstrahlen hat bekanntlich Debye ausgeführt. Eine ausführliche Behandlung des Problems hat er in seiner Abhandlung „Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung“¹⁾ gegeben. Als Ausgangspunkt seiner Berechnungen benutzt Debye Vorstellungen, welche der Laueschen Theorie der Interferenz von Röntgenstrahlen in einem starren Atomgitter zugrunde liegen. Debye vervollständigt diese Theorie durch die Berücksichtigung der Wärmebewegung. Dabei wird mit einer Modifikation, über welche wir Bedenken anführen müssen, die von Born und v. Kármán angegebene Methode, Normalkoordinaten bei einem Gitter einzuführen, benutzt. Die Rechnung von Debye gibt als Resultat erstens ein Herabsetzen der Intensität der Strahlung in den Lauemaxima, zweitens eine zerstreute Strahlung, deren Intensität durch einen sehr einfachen Ausdruck dargestellt wird. Die Schärfe der Lauemaxima wird nach Debye von der Wärmebewegung nicht beeinflußt.

Den einfachen Ausdruck für die zerstreute Strahlung hat Debye erhalten auf Kosten einer in der Rechnung begangenen Inkonsequenz, die von ihm auch hervorgehoben wird. Wie die Rechnung auszuführen ist, wenn diese Inkonsequenz vermieden werden soll, das hat Faxén²⁾ gezeigt. Nach ihm ist die zerstreute Strahlung von kompliziertem Bau. Faxén hebt das interessante Resultat hervor, daß eine große Intensität der zerstreuten Strahlung in der Nähe der Lauemaxima zu erwarten ist.

Schrödinger³⁾ hat im Jahre 1913 unter strenger Benutzung der Born- und v. Kármánschen Theorie eine Behandlung des vorliegenden Problems gegeben. Leider bezieht sich seine Berechnung nur auf ein lineares Gitter, d. h. eine Reihe äquidistanter Atome, und

¹⁾ P. Debye, Ann. d. Phys. **43**, 49, 1914.

²⁾ H. Faxén, ebenda **54**, 615, 1918.

³⁾ E. Schrödinger, Phys. ZS. **15**, 79 u. 497, 1914.

es ist nicht ganz einleuchtend, inwieweit sich seine Schlüsse auf das dreidimensionale Gitter erweitern lassen können. Außerdem wird von Schrödinger die Quantentheorie nicht berücksichtigt. Schrödinger zieht aus seinen Berechnungen den Schluß, daß mit wachsender Temperatur die Schärfe der Lauemaxima allmählich verschwindet.

Das Problem wird hier aufs neue behandelt, weil es mir, wie oben erwähnt, scheint, daß Debye die Born- und v. Kármánsche Methode in unrichtiger Weise benutzt hat. Außerdem ist eine Erweiterung der Theorie auf andere Gittertypen erwünscht. Das Ergebnis der Untersuchung in letzterer Hinsicht werde ich später mitteilen.

Der Gang der vorliegenden Untersuchung gestaltet sich folgendermaßen:

In § 1 wird gezeigt, wie es in einfacher Weise möglich ist, unter Benutzung der Normalkoordinaten von Born und v. Kármán die Interferenzintensität zu berechnen. Es zeigt sich dann, daß sich diese in der Form einer Summe $J = J_1 + J_2$ darstellen läßt. J_1 entspricht dem von Debye für die Intensität der Lauemaxima gegebenen Ausdruck und hat dieselbe Form. Doch ist der Exponent M in der Debyeschen Formel hier durch seinen doppelten Wert ersetzt, was einen stärkeren Temperatureinfluß zur Folge hat. J_2 ist ein Ausdruck, welcher dem von Faxén für die zerstreute Strahlung gegebenen ähnlich ist. Es wird weiter die Frage erörtert, welcher Beitrag von J_2 zur Strahlungsintensität in einem Laefleck und dessen Umgebung zu erwarten ist. Es scheint, als könnte bei der Anwendung kontinuierlicher Röntgenstrahlung dieser Beitrag ziemlich bedeutend sein. Die Voraussetzungen, welche hier gemacht werden, sind im wesentlichen die gleichen, die schon Debye gemacht hat.

In § 2 gehen wir dann etwas näher auf den Debyeschen Ansatz ein. Es wird erwähnt, daß dieser Ansatz bei richtiger Durchführung der Rechnung zu dem in § 1 erhaltenen Ergebnis führen kann.

In § 3 wird hervorgehoben, daß bei der Ableitung viele Vernachlässigungen gemacht worden sind. Doch scheint es, als würden die experimentellen Ergebnisse von Backhurst¹⁾ ziemlich gut mit den Forderungen der Theorie übereinstimmen.

§ 1. Die Berechnung des Temperatureinflusses bei einem einfachen Kristallgitter. Ein einfaches Kristallgitter läßt sich folgendermaßen beschreiben²⁾: Unter a, b, c verstehen wir drei Vektoren, welche das Elementarparallelepipedon des Gitters bestimmen.

¹⁾ I. Backhurst, Proc. Royal Soc. (A) **102**, 340, 1922.

²⁾ M. Born, Dynamik d. Kristallgitter, Leipzig 1915, S. 14—15.

Die Koordinaten der Gitterpunkte, als welche wir hier die Atome auffassen, sind dann in einem rechtwinkligen Koordinatensystem

$$\begin{cases} x_{lmn} = l a_x + m b_x + n c_x + u_{lmn}, \\ y_{lmn} = l a_y + m b_y + n c_y + v_{lmn}, \\ z_{lmn} = l a_z + m b_z + n c_z + w_{lmn}, \end{cases}$$

wo l, m, n ganze Zahlen sind. Die Begrenzung des Gitters wird durch die Ungleichungen definiert:

$$-L \leq l \leq +L, \quad -M \leq m \leq +M, \quad -N \leq n \leq +N.$$

$u_{lmn}, v_{lmn}, w_{lmn}$ geben die Verschiebungen an, welche ein Atom aus seiner Gleichgewichtslage bei gegebener Temperatur infolge der Wärmebewegung erfährt.

Wir nehmen an, daß die einfallende Röntgenstrahlung eine ebene Welle ist, deren Wellennormale die Richtungskosinus $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ hat und deren Wellenlänge λ ist. Nach Laue¹⁾ können wir die Amplitude der von einem Atom ausgehenden Sekundärstrahlung in einem Aufpunkte P , dessen Abstand R von dem im Ursprung O gelegenen Kristall im Vergleich mit der Ausdehnung des Kristalls groß ist, so darstellen

$$\psi \cdot \frac{e^{-i\kappa R}}{R} \cdot e^{i\kappa[(\alpha - \alpha_0)x_{lmn} + (\beta - \beta_0)y_{lmn} + (\gamma - \gamma_0)z_{lmn}]},$$

wo $\alpha\beta\gamma$ die Richtungskosinus von OP und $\kappa = \frac{2\pi}{\lambda}$ sind. ψ ist ein Strahlungsfaktor des einzelnen Atoms. Die Amplitude der Interferenzstrahlung in P ist somit

$$\psi \frac{e^{-i\kappa R}}{R} \cdot \sum_{lmn} e^{i\kappa(lA + mB + nC)} \cdot e^{i\kappa[(\alpha - \alpha_0)u_{lmn} + (\beta - \beta_0)v_{lmn} + (\gamma - \gamma_0)w_{lmn}]},$$

wo

$$\left. \begin{aligned} A &= \kappa[a_x(\alpha - \alpha_0) + a_y(\beta - \beta_0) + a_z(\gamma - \gamma_0)], \\ B &= \kappa[b_x(\alpha - \alpha_0) + b_y(\beta - \beta_0) + b_z(\gamma - \gamma_0)], \\ C &= \kappa[c_x(\alpha - \alpha_0) + c_y(\beta - \beta_0) + c_z(\gamma - \gamma_0)]. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Die Intensität J im Punkte P erhält man, unter der wohl immer erfüllten Voraussetzung, daß die Periode der Röntgenwelle viel kleiner als die kürzeste Periode der Variation von $u_{lmn}, v_{lmn}, w_{lmn}$ ist, durch Multiplikation jenes Ausdruckes mit dessen konjugiert komplexem Werte. Somit ist

$$J = \frac{\psi^2}{R^2} \sum_{\substack{lmn \\ l'm'n'}} e^{i\kappa[(l-l')A + (m-m')B + (n-n')C]} K, \quad (2)$$

wo

$$K = e^{i\kappa[(\alpha - \alpha_0)(u_{lmn} - u_{l'm'n'}) + (\beta - \beta_0)(v_{lmn} - v_{l'm'n'}) + (\gamma - \gamma_0)(w_{lmn} - w_{l'm'n'})]}. \quad (3)$$

¹⁾ M. v. Laue, *Enz. d. math. Wissenschaft*, Bd. V 3, S. 459.

Weil die Wärmeschwingungen sehr schnell erfolgen, so daß wir nur deren durchschnittliche Wirkung auf die Intensität beobachten können, soll in der Formel (2) der Zeitmittelwert von K , d. h. \bar{K} , eingeführt werden.

Bei der Berechnung dieses Zeitmittelwertes wollen wir im Anschluß an Debye und Schrödinger Normalkoordinaten benutzen. Die Rechnung läßt sich, wie ich zeigen werde, ganz einfach gestalten.

Wir machen die Voraussetzung, daß die potentielle Energie des Gitters sich als quadratische Funktion der Verrückungskomponenten u_{lmn} , v_{lmn} , w_{lmn} darstellen läßt. Allerdings erhalten wir so nur eine Näherung. Diese dürfte aber im vorliegenden Falle genügen, wenigstens, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist. Wir können dann durch eine lineare Substitution

$$u_{lmn} = \sum_i \xi_{lmn}^{(i)} p_i, \quad v_{lmn} = \sum_i \eta_{lmn}^{(i)} p_i, \quad w_{lmn} = \sum_i \zeta_{lmn}^{(i)} p_i \quad (4)$$

erreichen, daß die potentielle und die kinetische Energie des Gitters die Formen erhalten

$$\Phi = \frac{\mu}{2} \cdot \sum_i \omega_i^2 p_i^2, \quad T = \frac{\mu}{2} \cdot \sum_i \dot{p}_i^2, \quad \left(\dot{p}_i = \frac{d p_i}{d t} \right). \quad (5)$$

p_i sind dann die Normalkoordinaten, $\omega_i/2\pi$ die Eigenschwingungszahlen des Kristalls. $\xi_{lmn}^{(i)}$, $\eta_{lmn}^{(i)}$, $\zeta_{lmn}^{(i)}$ werden die Eigenzahlen genannt. μ ist ein Zahlenfaktor, der von der Normierung der Eigenzahlen abhängt.

Wir knüpfen nun an die Theorie der spezifischen Wärme an. Diese Theorie hat gezeigt, daß jeder Eigenschwingung des Kristalls bei einer absoluten Temperatur T eine durchschnittliche Energie zugeschrieben werden muß, deren Betrag

$$\frac{\frac{h \omega_i}{2\pi}}{\frac{h \omega_i}{e^{2\pi k T}} - 1} + L_{\omega_i}$$

ist. Dabei bedeutet L_{ω_i} eine mögliche sogenannte Nullpunktsenergie, welche für die spezifische Wärme bedeutungslos ist, h ist das Plancksche Wirkungsquantum, k die Boltzmannsche Konstante.

Andererseits ist die mittlere Energie einer Eigenschwingung das Doppelte ihrer mittleren potentiellen Energie, d. h. $\mu \omega_i^2 \bar{p}_i^2$, wo \bar{p}_i^2 den Zeitmittelwert von p_i^2 bedeutet. Daraus folgt unmittelbar

$$\bar{p}_i^2 = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{1}{\omega_i^2} \cdot \left(\frac{\frac{h \omega_i}{2\pi}}{\frac{h \omega_i}{e^{2\pi k T}} - 1} + L_{\omega_i} \right). \quad (6)$$

Gerade diese Größen $\overline{p_i^2}$ bestimmen den Wert von \overline{K} , wie gleich zu sehen ist. Aus (4) und (3) folgt

$$K = e^{i \kappa \sum_i q_i p_i} = \prod_i e^{i \kappa q_i p_i},$$

wo

$$q_i = (\alpha - \alpha_0) (\xi_{l m n}^{(i)} - \xi_{l' m' n'}^{(i)}) + (\beta - \beta_0) (\eta_{l m n}^{(i)} - \eta_{l' m' n'}^{(i)}) + (\gamma - \gamma_0) (\xi_{l m n}^{(i)} - \xi_{l' m' n'}^{(i)}). \quad (7)$$

Bei der Berechnung von \overline{K} wird die Voraussetzung gemacht, daß jede Normalkoordinate von den anderen unabhängig ist, daß somit keine festen Beziehungen zwischen den Amplituden und den Phasen der Normalschwingungen bestehen. Dann läßt sich jener Mittelwert darstellen als das Produkt der Mittelwerte der einzelnen Faktoren, von denen einer ist

$$e^{i \kappa q_i p_i} = 1 + i \kappa q_i p_i - \frac{1}{2} \kappa^2 q_i^2 p_i^2 - \frac{i}{6} \kappa^3 q_i^3 p_i^3 + \frac{1}{24} \kappa^4 q_i^4 p_i^4 \dots$$

Der Mittelwert dieser Größe ist

$$\overline{e^{i \kappa q_i p_i}} = 1 - \frac{1}{2} \kappa^2 q_i^2 \overline{p_i^2} + \frac{1}{24} \kappa^4 q_i^4 \overline{p_i^4} \dots$$

Wir können uns hier nach Debye¹⁾ mit dem zweiten Gliede begnügen. Mit derselben Näherung ist

$$\overline{e^{i \kappa q_i p_i}} = e^{-\frac{1}{2} \kappa^2 q_i^2 \overline{p_i^2}}.$$

Wenn

$$f(\omega_i) = \frac{\kappa^2}{2 \omega_i^3} \left(\frac{\frac{h \omega_i}{2 \pi}}{\frac{h \omega_i}{e^{2 \pi k T}} - 1} + L_{\omega_i} \right) \quad (8)$$

gesetzt wird, erhalten wir nach (6)

$$\overline{K} = e^{-\frac{1}{\mu} \sum_i f(\omega_i) q_i^2}. \quad (9)$$

Um die Berechnung weiterzuführen, benutzen wir die von Born und v. Kármán angegebene Methode, bei einem Gitter Normalkoordinaten einzuführen. Der Ansatz (4) ist ja ganz formaler Art, und es kommt noch darauf an, die Eigenzahlen wirklich zu berechnen.

Eine Darstellung der Born und v. Kármánschen Methode für ein beliebiges Kristallgitter findet man in dem Buche von Born: „Dynamik der Kristallgitter“, § 14.

Weil das Kristallgitter, das hier betrachtet wird, „einfach“ ist, muß in den Formeln von Born $s = 1$ sein. Der Index k kann somit gestrichen werden.

¹⁾ P. Debye, l. c., S. 62.

Die Regel, welche Born S. 58 im genannten Buche für die Einführung von Normalkoordinaten bei einem Gitter mit der endlichen aber großen Atomzahl N gibt, ist von dem Inhalt, daß man in dem durch die Ungleichungen

$$-\pi \leq \frac{\varphi}{\psi \chi} \leq +\pi$$

definierten Kubus im $\varphi \psi \chi$ -Raume N Punkte gleichförmig verteilen soll. Dann sind die diesen Punkten entsprechenden, durch die Bornschen Formeln (131') und (131'') definierten Größen $P'(\varphi, \psi, \chi)$ und $P''(\varphi, \psi, \chi)$ die Normalkoordinaten. Die Verschiebungen der Gitterpunkte, in Normalkoordinaten ausgedrückt, sind durch die Bornsche Formel (139) gegeben, wo man die Integration durch eine Summation ersetzen kann. Für das einfache Gitter wird dabei

$$u_{lmn} = \frac{1}{\sqrt{m}} \sum_{\varphi \psi \chi} \sum_{j=1}^3 \xi_j (P'_j \cos \Omega + P''_j \sin \Omega) \quad \text{usw.}, \quad (10)$$

wo $\Omega = l\varphi + m\psi + n\chi$ ist. Die Masse eines Atoms ist mit m bezeichnet. Daß m auch in anderer Bedeutung vorkommt, kann wohl nicht verwirren. Diejenige Summation, welche durch φ, ψ, χ gekennzeichnet ist, erstreckt sich über sämtliche Punkte des Phasenkubus.

Die Ausdrücke der potentiellen und der kinetischen Energie in Normalkoordinaten sind

$$\Phi = \frac{1}{2} \cdot \sum_{\varphi \psi \chi} \sum_j \omega_j^2 [(P'_j)^2 + (P''_j)^2], \quad (11a)$$

$$T = \frac{1}{2} \cdot \sum_{\varphi \psi \chi} \sum_j [(P'_j)^2 + (P''_j)^2]. \quad (11b)$$

Es befremdet, daß die Anzahl der Normalkoordinaten, welche wir in dieser Weise erhalten, gleich $6N$ ist, während der Kristall nur $3N$ Freiheitsgrade hat. Jedem Punkt im Phasenkubus entsprechen je drei P'_j und ebenso drei P''_j . Dazu kommt, daß die Bornschen Gleichungen (140) gelten müssen, wo wir uns denken, daß die Integration durch eine Summation ersetzt ist (wie oben). Man kann somit die Unabhängigkeit der Normalkoordinaten bezweifeln¹⁾.

Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, wollen wir uns den Phasenkubus mit den N Punkten so besetzt denken, daß jedem Punkte

¹⁾ Prof. M. Born hat mir gütigst mitgeteilt, daß er diese Schwierigkeiten schon beachtet hat und daß dieselben ihn zu einer neuen Darstellung der Methode zur Einführung von Normalkoordinaten veranlaßt haben. Diese Darstellung findet man in *Enz. d. math. Wissenschaft*, Bd. V, 25 (wird bald erscheinen).

$(\varphi \psi \chi)$ ein Punkt $(-\varphi, -\psi, -\chi)$ entspricht. Dann ist, wie man leicht sieht, $\omega_j(\varphi, \psi, \chi) = \omega_j(-\varphi, -\psi, -\chi)$, $\xi_j(\varphi, \psi, \chi) = \xi_j(-\varphi, -\psi, -\chi)$ usw., folglich

$$\left. \begin{aligned} P'_j(\varphi, \psi, \chi) &= P'_j(-\varphi, -\psi, -\chi), \\ P''_j(\varphi, \psi, \chi) &= -P''_j(-\varphi, -\psi, -\chi). \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Denken wir uns eine Ebene durch den Punkt $\varphi = \psi = \chi = 0$ gelegt, so wird der Phasenkubus halbiert, und die Werte von P'_j, P''_j der einen Hälfte, deren Gesamtzahl $3N$ ist, sind durch die der anderen Hälfte nach den Gleichungen (12) bestimmt. Man sieht nun, daß die Bornschen Gleichungen (140) auch erfüllt sind. Somit fallen die obigen Schwierigkeiten fort, wenn nur die P'_j, P''_j der einen Hälfte des Phasenkubus als unabhängige Normalkoordinaten betrachtet werden und wenn an der Gültigkeit der Gleichungen (12) festgehalten wird¹⁾.

Bezeichnen wir eine über die $\frac{N}{2}$ Punkte des halben Phasenkubus sich erstreckende Summe als $\sum'_{\varphi \psi \chi}$, so erhalten wir an Stelle von (10), (11a) und (11b):

$$u_{imn} = \frac{2}{\sqrt{m}} \sum'_{\varphi \psi \chi} \sum_{j=1}^3 \xi_j (P'_j \cos \Omega + P''_j \sin \Omega), \text{ usw.} \quad (13)$$

$$\Phi = \sum'_{\varphi \psi \chi} \sum_j \omega_j^2 [(P'_j)^2 + (P''_j)^2], \quad (13a)$$

$$T = \sum'_{\varphi \psi \chi} \sum_j [(P'_j)^2 + (P''_j)^2]. \quad (13b)$$

Jeder der angegebenen Phasenpunkte gibt somit sechs Eigenschwingungen, die in zwei Gruppen von je drei zerfallen. Die Schwingungszahlen beider Gruppen sind dieselben, nämlich $\frac{\omega_j}{2\pi}$ ($j = 1, 2, 3$), die Eigenzahlen dagegen verschieden, und zwar

$$\frac{2}{\sqrt{m}} \xi_j \cos \Omega, \quad \frac{2}{\sqrt{m}} \eta_j \cos \Omega, \quad \frac{2}{\sqrt{m}} \xi_j \cos \Omega$$

in der einen Gruppe, und

$$\frac{2}{\sqrt{m}} \xi_j \sin \Omega, \quad \frac{2}{\sqrt{m}} \eta_j \sin \Omega, \quad \frac{2}{\sqrt{m}} \xi_j \sin \Omega$$

in der anderen Gruppe.

¹⁾ Es wird hier die Voraussetzung gemacht, daß $\frac{N}{2}$ eine ganze Zahl ist. Physikalisch dürfte diese Beschränkung ohne Bedeutung sein.

Wir können nun die Berechnung von \bar{K} weiterführen. Nach (5) und (7) ist die Zahl μ gleich 2 zu setzen, und man erhält nach (9)

$$\bar{K} = e^{-4 \sum'_{\varphi \psi \chi} \sum_j f(\omega_j) \sigma_j^2 [1 - \cos(\Omega - \Omega')]} \quad (14)$$

wo $f(\omega_j)$ durch (8) definiert ist und

$$\sigma_j = \frac{1}{\sqrt{m}} [(\alpha - \alpha_0) \xi_j + (\beta - \beta_0) \eta_j + (\gamma - \gamma_0) \zeta_j] \quad (15)$$

ist.

Offenbar ist auch

$$\bar{K} = e^{-2 \sum_{\varphi \psi \chi} \sum_j f(\omega_j) \sigma_j^2 [1 - \cos(\Omega - \Omega')]} \quad (16)$$

Aus (2) und (16) folgt der Ausdruck für J . Setzen wir

$$Q = -2 \sum_{\varphi \psi \chi} \sum_j f(\omega_j) \sigma_j^2, \quad (17)$$

so können wir schreiben

$$\bar{K} = e^Q + e^Q \left\{ e^{2 \sum_{\varphi \psi \chi} \sum_j f(\omega_j) \sigma_j^2 \cos(\Omega - \Omega')} - 1 \right\}.$$

Daraus folgt

$$J = J_1 + J_2, \quad (18)$$

wo

$$J_1 = \frac{\psi^2}{R^2} e^Q \frac{\sin^2 LA}{\sin^2 \frac{A}{2}} \cdot \frac{\sin^2 MB}{\sin^2 \frac{B}{2}} \cdot \frac{\sin^2 NC}{\sin^2 \frac{C}{2}}, \quad (19)$$

$$J_2 = \frac{\psi^2}{R^2} e^Q \sum_{\substack{l m n \\ l' m' n'}} e^{i[(l-l')A + (m-m')B + (n-n')C]} \left(e^{2 \sum_{\varphi \psi \chi} \sum_j \sigma_j^2 \cos(\Omega - \Omega')} - 1 \right). \quad (20)$$

Im Ausdruck für J_1 sind in leicht ersichtlicher Weise die Summationen in bezug auf $l m n$ und $l' m' n'$ ausgeführt. Im Ausdruck für J_2 wollen wir eine Reihenentwicklung ausführen, welche der von Faxén¹⁾ benutzten ähnlich ist. In der Summe

$$\sum_{\varphi \psi \chi} \sum_j f(\omega_j) \sigma_j^2 \cos(\Omega - \Omega')$$

können wir, da die Phasenpunkte (φ, ψ, χ) und $(-\varphi, -\psi, -\chi)$ denselben Wert von $f(\omega_j) \sigma_j^2$ liefern, $\cos(\Omega - \Omega')$ durch $e^{i(\Omega - \Omega')}$ ersetzen und dann die Entwicklung machen

$$\begin{aligned} & e^{2 \sum_{\varphi \psi \chi} \sum_j f(\omega_j) \sigma_j^2 e^{i(\Omega - \Omega')}} - 1 = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2^\nu}{\nu!} \left[\sum_{\varphi \psi \chi} \sum_j f(\omega_j) \sigma_j^2 e^{i(\Omega - \Omega')} \right]^\nu \\ & = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2^\nu}{\nu!} \sum_{\substack{\varphi_1 \psi_1 \chi_1 \\ \dots \\ \varphi_\nu \psi_\nu \chi_\nu}} \left\{ \prod_{k=1}^{\nu} \left[\sum_j f(\omega_j) \sigma_j^2 \right]_{\varphi_k \psi_k \chi_k} \right\} e^{i[(l-l')(\varphi_1 + \dots + \varphi_\nu) + (m-m')(\psi_1 + \dots + \psi_\nu) + (n-n')(\chi_1 + \dots + \chi_\nu)]} \end{aligned}$$

¹⁾ H. Faxén, l. c., S. 617.

Führen wir diese Entwicklung ein, so läßt sich in jedem Glied die Summation in bezug auf lmn und $l'm'n'$ ausführen, und wir erhalten

$$J_2 = \frac{\psi^2}{R^2} e^Q \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2^\nu}{\nu!} \sum_{\substack{\varphi_1 \psi_1 \chi_1 \\ \varphi_\nu \psi_\nu \chi_\nu}} \left\{ \prod_{k=1}^{\nu} \left[\sum_j f(\omega_j) \sigma_j^2 \right]_{\varphi_k \psi_k \chi_k} \right\} L_\nu, \quad (21)$$

wo

$$L_\nu = \frac{\sin^2 L (A + \varphi_1 + \dots + \varphi_\nu)}{\sin^2 \frac{1}{2} (A + \varphi_1 + \dots + \varphi_\nu)} \cdot \frac{\sin^2 M (B + \psi_1 + \dots + \psi_\nu)}{\sin^2 \frac{1}{2} (B + \psi_1 + \dots + \psi_\nu)} \cdot \frac{\sin^2 N (C + \chi_1 + \dots + \chi_\nu)}{\sin^2 \frac{1}{2} (C + \chi_1 + \dots + \chi_\nu)}.$$

Es ist nun offenbar, daß J_1 zu den bekannten Laue-maxima Anlaß gibt. Deren Intensität wird infolge der Wärmebewegung mit einem Betrage herabgesetzt, der von dem Faktor e^Q angegeben wird. Debye gibt eine ähnliche Formel für die Intensität der Laue-maxima. Anstatt e^Q steht bei ihm e^M , wo aber $M = \frac{1}{2} Q$ ist, wie man durch den Vergleich der Debyeschen Formel (29)¹⁾ mit unserer Formel (17) findet. Man sieht somit, daß sich aus unserer Rechnung ein stärkerer Temperatureinfluß als aus der Debyeschen ergibt.

J_2 kann als die durch die Wärmebewegung zerstreute Strahlung bezeichnet werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß davon ein meßbarer Beitrag zur Strahlungsintensität in der nächsten Umgebung der Laue-maxima entstehen kann. Ein Glied von dem Ausdruck für J_2 gibt eine in Betracht kommende Intensität nur in einer Richtung, welche die Bedingungen der Form

$$A + \varphi_1 + \dots + \varphi_\nu = 2h_1\pi, \quad B + \psi_1 + \dots + \psi_\nu = 2h_2\pi, \\ C + \chi_1 + \dots + \chi_\nu = 2h_3\pi$$

erfüllt.

Diese Strahlungsmaxima der verschiedenen Glieder fallen aber in alle Richtungen wegen der beinahe kontinuierlichen Variationen von φ , ψ und χ zwischen den Grenzen $-\pi$ und $+\pi$. In der Umgebung der Laueflecke sind diese Maxima besonders intensiv. Die zerstreute Strahlung hat somit dort eine große Intensität²⁾.

Es ist noch zu bemerken, daß zu den Maxima von J_1 nur ganz bestimmte Wellenlängen der einfallenden Röntgenstrahlung beitragen können, wie ja bekannt ist, während zu den Maxima der Glieder von J_2 Wellen beitragen, deren Längen sich über ein großes Intervall erstrecken, weil ja φ , ψ , χ zwischen den eben genannten Grenzen

¹⁾ P. Debye, l. c., S. 64.

²⁾ Vgl. Faxén, l. c., S. 619.

$-\pi$ und $+\pi$ gewählt werden können. Daraus folgt, daß der Einfluß von J_2 stark wächst, wenn wir von monochromatischer zu kontinuierlicher Röntgenstrahlung übergehen.

Außerdem muß, wie leicht zu sehen ist, J_2 im Verhältnis zu J_1 wachsen, wenn die Temperatur höher wird¹⁾.

Es ist vielleicht anzunehmen, daß insbesondere bei der Anwendung monochromatischer Röntgenstrahlung und bei niedriger Temperatur ein kleiner Beitrag von J_2 zur gesamten Intensität eines Laueflecks zu erwarten ist. Dafür scheint auch die Schärfe der Röntgenspektrallinie zu sprechen. Denn das Maximum von J_2 in einem Lauefleck ist durchaus nicht so scharf wie dasjenige von J_1 , und es ist wahrscheinlich, daß ein großer Beitrag von J_2 zu einer Verschwommenheit der Spektrallinien Anlaß gäbe.

§ 2. Über den Debyeschen Ansatz zur Einführung von Normalkoordinaten. Wir wollen nun den Debyeschen Ansatz zur Einführung von Normalkoordinaten etwas näher untersuchen. Man erhält diesen Ansatz (bis auf einen konstanten Faktor), wenn man setzt

$$P'_j = \underline{P}_j \cos \delta_j, \quad P''_j = \underline{P}_j \sin \delta_j.$$

Dann folgt nach (10)

$$u_{lmn} = \frac{1}{\sqrt{m}} \sum_{\varphi \psi \chi} \sum_j \xi_j \underline{P}_j \cos(\Omega - \delta_j) \quad \text{usw.}$$

Diese Größen \underline{P}_j werden von Debye als Normalkoordinaten bezeichnet. Die Phase δ_j betrachtet Debye als zeitlich konstant, aber als unregelmäßig wechselnd, wenn man von einer Eigenschwingung zur anderen übergeht. Die Werte der potentiellen und der kinetischen Energie erhält Debye aus (11). Diese Gleichungen geben

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\varphi \psi \chi} \sum_j \omega_j^2 \underline{P}_j^2, \quad T = \frac{1}{2} \sum_{\varphi \psi \chi} \sum_j \underline{P}_j^2.$$

Es ist aber zu bemerken, daß die Annahme, δ_j sei von \underline{P}_j unabhängig, nicht mit den Bornschen Gleichungen übereinstimmen kann. In der Tat folgt aus Borns Gleichung (140), wenn die Integration durch eine Summation ersetzt wird

$$\sum_{\varphi \psi \chi} \sum_j \underline{P}_j \sin(\Omega - \delta_j) = 0,$$

welche Gleichungen \underline{P}_j und δ_j verknüpfen.

Trotzdem scheint der Debyesche Ansatz doch zum richtigen Resultat führen zu können. Man muß aber dann die potentielle und

¹⁾ Eine nähere Untersuchung der zerstreuten Strahlung findet man in einer Arbeit von Faxén, die bald erscheinen wird.

die kinetische Energie besonders ausrechnen. In der Tat zeigt sich leicht, daß die Zeitmittelwerte der potentiellen und der kinetischen Energie die Hälfte der von Debye angegebenen Werte haben. Diese Mittelwerte sind in der Tat

$$\bar{\Phi} = \frac{1}{4} \cdot \sum_{\varphi \psi \chi} \sum_j \omega_j^2 \bar{P}_j^2, \quad T = \frac{1}{4} \cdot \sum_{\varphi \psi \chi} \sum_j \dot{\bar{P}}_j^2.$$

Daraus folgt: Wenn man den Debyeschen Ansatz akzeptieren will, so gibt eine consequente Rechnung dasselbe Resultat, das wir oben erhalten haben.

§ 3. Über die Voraussetzungen, welche der Theorie zugrunde liegen. Erstens sind wir ja von der Laueschen Behandlung des Interferenzphänomens ausgegangen. Von dem Strahlungsaustausch der Atome im Kristallgitter ist somit abgesehen worden. Darin dürfte ein wesentlicher Fehler stecken. Vielleicht kann doch unsere Theorie für hinreichend kleine Kristalle Gültigkeit beanspruchen.

Zweitens haben wir bei der Behandlung der Wärmebewegung eine völlige Regelmäßigkeit der Kräfte zwischen den Atomen des Kristalls angenommen. Diese Vernachlässigung ist wohl um so weniger von Bedeutung, je niedriger die Temperatur ist.

Drittens ist noch die Approximation zu beachten, die darin besteht, daß in der Theorie von Born und v. Kármán auf die Begrenzung des Kristalls keine Rücksicht genommen wird. Dieser Fehler kommt aber um so weniger in Betracht, je größer der Kristall ist.

Viertens ist zu beachten, daß von einer Temperaturabhängigkeit des Strahlungsfaktors ψ abgesehen worden ist. Vielleicht ist das bei höheren Temperaturen nicht erlaubt. Eine nicht ganz sichere Hypothese steckt übrigens schon in der Einführung dieses Strahlungsfaktors.

Besonders infolge der erstgenannten Voraussetzung haftet der Theorie eine gewisse Unsicherheit an. Es scheint aber, als würden die experimentellen Ergebnisse von Backhurst ¹⁾ das Resultat ziemlich gut bestätigen. Es ist meine Absicht, später auf diese Frage zurückzukommen, wenn die Erweiterung der Theorie behandelt wird.

Upsala, im Mai 1923.

¹⁾ I. Backhurst, l. c.

Probleme der speziellen Relativitätstheorie.

Von Aloys Müller in Bonn.

(Eingegangen am 3. August 1923.)

Dies scheint das Schicksal jeder bedeutenden naturwissenschaftlichen Theorie zu sein: Das Neue, das in ihr auftritt, nimmt die Geister wie im Sturm gefangen und läßt sie leidenschaftlich zu den feinsten und tiefsten Problemen vordringen; ihre Voraussetzungen und Grundbegriffe bleiben aber ohne hinreichende kritische Bearbeitung. Das wird wohl eine tiefe psychologische Notwendigkeit sein. Jeder große Gedanke bedarf der großen Begeisterung, damit das Richtige an ihm eine lebenskräftige geistige Macht werde. Ist es das geworden, dann kommt erst die Kritik im einzelnen. Die Entwicklungstheorie wartete Jahrzehnte, ehe die geistige Lage eine Kritik ihrer Grundgedanken möglich machte. Die Relativitätstheorie wird wohl nur Jahre zu warten brauchen.

Einen kleinen Beitrag dazu bieten die folgenden Zeilen. Sie wollen Gedanken, die ich schon anderwärts an verstreuten Stellen vorgetragen oder angedeutet habe¹⁾, zusammenfassen und ergänzen. Es handelt sich nicht um philosophische Dinge; die mögen die Philosophen unter sich ausmachen. Es handelt sich auch nicht um mathematische Fragen; sie sind hinreichend geklärt. Ich brauche übrigens wohl kaum zu betonen, daß die mathematisch vollkommenste Ausbildung einer physikalischen Theorie weder ein Beweis für ihre Richtigkeit ist, noch Schwierigkeiten und Widersprüche aufheben kann. Was ich behandeln will, sind physikalische Probleme. Die Schwierigkeiten, die ich vorlege, möchte ich nicht als „Beweise gegen die Relativitätstheorie“ aufgefaßt wissen. Sie sollen nur Stellen aufzeigen, die noch zu klären sind, und wollen solche, die imstande sind sie zu geben, um eine eindeutige und bestimmte Antwort bitten.

I. Das Konstanzprinzip.

Das Prinzip der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit umfaßt mehrere bisher ungelöste Schwierigkeiten; wir besprechen drei davon.

¹⁾ Aloys Müller, Die philosophischen Probleme der Einsteinschen Relativitätstheorie (1922); teilweise auch schon in der ersten Auflage dieses Buches, die 1911 unter dem Titel „Das Problem des absoluten Raumes und seine Beziehung zum allgemeinen Raumproblem“ erschien. Ferner in Vorlesungen.

1. Das Konstanzprinzip und der Michelsonversuch. Man findet in den Darstellungen der Relativitätstheorie vielfach die Behauptung, das Konstanzprinzip sei durch den Michelsonversuch erwiesen.

Historisch ist dieser Versuch sichtlich die gewichtigste Stütze der Relativitätstheorie gewesen. Aber die historische und sachliche Bedeutung fallen mitunter weit auseinander. Der Nachweis scheint mir nicht schwer zu sein, daß es auch hier der Fall ist.

Das Konstanzprinzip sagt etwas über zwei Systeme aus: das System der Lichtquelle und das System des Beobachters. Wenn man also dieses Prinzip auf den Michelsonversuch gründet, so setzt das notwendig voraus, daß der Michelsonversuch ein Versuch in zwei Systemen ist. Nun will man aus dem Michelsonversuch aber auch schließen, daß es keinen Äther (im alten Sinne) gibt. Läßt man indes den Äther fallen, so ist der Versuch ersichtlich ein solcher in einem System. Es ist demnach ein Widerspruch, wenn viele Relativitätstheoretiker beides tun: das Konstanzprinzip auf den Michelsonversuch gründen und den Äther aufgeben. Man gibt dem Versuch dadurch eine doppelte Deutung. Jede dieser Annahmen genügt allein, um ihn zu deuten. Da nun die Deutung durch die Preisgabe des Äthers nicht nur die natürlichste ist, sondern auch mit der speziellen Relativitätstheorie in notwendiger Verbindung steht, so ist die Gründung des Konstanzprinzips auf den Versuch aufzugeben.

Ich habe bisher ganz davon abgesehen, daß das Konstanzprinzip sich auch seinem Inhalte nach nicht auf den Michelsonversuch stützen kann. Das ist schon öfters mehr oder weniger deutlich bemerkt worden ¹⁾.

Aus unserem Resultat muß man die Folgerungen ziehen.

Zunächst ist es jetzt nicht mehr gestattet, den Michelsonversuch von der Relativitätstheorie aus, also mit Hilfe des Konstanzprinzips, zu erklären, was man noch in sehr vielen Büchern lesen kann ²⁾. Hat man den Äther aufgegeben, so ist sein Resultat eine Selbstverständlichkeit. Es ist dann gar kein Grund vorhanden, warum das Licht sich in dem einen System der Erde nach einer Richtung schneller als nach der anderen fortpflanzen soll. Daß das System sich bewegt,

¹⁾ O. Berg, Das Relativitätsprinzip der Elektrodynamik, 1910, S. 48 ff.; Fr. Adler, Ortszeit, Systemzeit, Zonenzeit und das ausgezeichnete Bezugssystem der Elektrodynamik, 1920, S. 196 ff.; E. R. Neumann, Vorlesungen zur Einführung in die Relativitätstheorie, 1922, S. 49. Es muß einmal darauf hingewiesen werden, daß mit dem Buche von Adler meines Wissens noch keine sachgemäße Auseinandersetzung von einem Relativitätstheoretiker erfolgt ist; das Buch verdient nicht, daß es totgeschwiegen wird.

²⁾ Sogar bei Neumann, a. a. O., S. 72 ff.

gibt keinen Grund dafür an die Hand; denn ich kann es ja mit gleichem Rechte als ruhend ansehen. Darum hat Neumann an der zitierten Stelle zwar recht, wenn er die Basierung des Konstanzprinzips auf den Michelsonversuch ablehnt. Aber nach meiner Meinung hat er unrecht, wenn er sogar behauptet: „Nicht einmal die Konstanz der Lichtgeschwindigkeit kann man aus dem Michelsonschen Versuch erschließen, und selbst eine Annahme wie etwa die, daß die Geschwindigkeit eines Lichtimpulses durch Reflexion an einem Spiegel geändert, und gar in einer noch von dem Reflexionswinkel abhängigen Weise geändert würde, dürfte sich durch den Michelsonschen Versuch nicht widerlegen lassen.“ Sieht man vom Äther ab, so läßt der Versuch keinen anderen Schluß zu als den auf die Konstanz der Lichtgeschwindigkeit nach allen Richtungen im System der Erde. Auch eine Änderung der Geschwindigkeit bei der Reflexion würde diesen Schluß nicht umstoßen; denn sie träte ja in den beiden Armen des Apparates in gleicher Weise ein.

Eine zweite wichtige Folgerung bezieht sich auf den Charakter des Konstanzprinzips. Was ist das Prinzip jetzt, wo ihm die erfahrungsgemäße Grundlage genommen ist? Offenbar nichts als eine willkürliche Festsetzung. Auch das hat unter anderen Neumann klar gesehen. Er schreibt an der mehrfach zitierten Stelle: „Dieses Prinzip spielt in der Einsteinschen speziellen Relativitätstheorie eine ganz ähnliche Rolle wie nach unseren früheren Ausführungen das Trägheitsgesetz in der klassischen Mechanik. Dort bildeten wir uns im wesentlichen unsere Vorstellungen von Raum und Zeit so, daß dieses Gesetz galt, um sie dann weiter der ganzen Mechanik zugrunde zu legen. Ganz entsprechend legen wir hier Raum- und Zeitmessung in der speziellen Relativitätstheorie diesem Prinzip gemäß fest. Das Prinzip von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit ist eben, genau wie das Trägheitsgesetz, nicht anzusehen als ein Gesetz, das zwei zuvor wohldefinierte Dinge (Lichtfortpflanzung und geradlinig gleichförmige Bewegung) in Verbindung zueinander setzt, sondern es ist wieder ein Postulat, es enthält eine Forderung, nämlich die Längen- und Zeitmessungen in jenen Systemen so einzurichten, daß jener Satz richtig wird.“ Dem Vergleich mit dem Trägheitsprinzip möchte ich nicht beistimmen. Das Trägheitsprinzip enthält auch erfahrungsgemäßes Material, während das Konstanzprinzip von jeder Erfahrung losgelöst ist. Eine bemerkenswerte Auffassung der speziellen Relativitätstheorie könnte man in den letzten Worten Neumanns finden. Es sieht so aus, als ob die Theorie danach nicht eine Beschreibung wirklicher Verhältnisse (unter der vereinfachenden Annahme des kräfte-

freien Raumes) enthielte, sondern als ob sie sagte, wie die Längen- und Zeitmessungen in Inertialsystemen einzurichten seien, damit das Konstanzprinzip erfüllt sei. Dann wäre die Theorie im Grunde nichts weiter als die Lösung einer interessanten, aber für die Naturerkenntnis herzlich nebensächlichen Aufgabe. Indes meint Neumann sicher, daß das Konstanzprinzip seine Richtigkeit oder Unrichtigkeit aus den Konsequenzen zu erweisen habe. Mit Rücksicht auf einen gleich darzulegenden Grund möchte ich eine etwas andere Stellung dazu einnehmen. Sicherlich können auf die Weise, wie Neumann es andeutet, auch willkürliche Festsetzungen nachträglich verifiziert werden. Aber ich halte das Konstanzprinzip für falsch, glaube indes, daß es möglicherweise doch einen richtigen, uns jetzt nur noch gänzlich unbekannten Kern besitzt oder durch ein äquivalentes Prinzip ersetzt werden kann.

2. Das Konstanzprinzip und das Relativitätsprinzip. Läßt sich das Konstanzprinzip nicht unabhängig vom Michelsonversuch beweisen? Einstein hat selbst einen solchen Beweis gegeben¹⁾, der auf dem Relativitätsprinzip beruht und seither manchmal wiederholt worden ist.

Die Tatsache, daß die Lichtgeschwindigkeit im System der Erde 300 000 km/sec beträgt, faßt Einstein als ein Gesetz auf. Da nun nach dem Relativitätsprinzip alle Naturgesetze gegenüber der Lorentztransformation invariant sind, ist auch das „Gesetz der Lichtfortpflanzung“ invariant, d. h. diese Geschwindigkeit ist in allen Systemen dieselbe Konstante.

Der Gedanke ist bestechend, aber leider nicht haltbar. Der Satz „die Lichtgeschwindigkeit ist im System der Erde 300 000 km/sec“, ist nämlich gar kein Gesetz. Man mag die Gesetze auffassen, wie man will, in einem stimmen wohl alle Auffassungen überein: das Gesetz drückt eine Beziehung aus, es verknüpft verschiedene Größen miteinander. Das tut unser Satz nicht. Daß die Geschwindigkeit auf die Erde bezogen ist und auch im Begriff der Geschwindigkeit eine Beziehung steckt, ändert daran nichts. Denn der Geschwindigkeitsbegriff ist ja nur als Hilfsmittel gebraucht, und die Beziehung auf die Erde ist keine Verknüpfung von Größen, wie sie im Gesetz vorliegt. Man darf sich nicht durch die Formel

$$x^2 + y^2 + z^2 - c^2 t^2 = 0$$

täuschen lassen und meinen, hier hätten wir doch die im Gesetzesbegriff verlangte Verknüpfung des c mit anderen Größen. Denn diese

¹⁾ A. Einstein, Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie. 13. Aufl. 1921, S. 12.

Formel drückt nur die innere Gesetzmäßigkeit einer beliebigen Kugelwelle aus; sie enthält im Grunde nichts als die Definition der Geschwindigkeit. Wäre jener Satz ein Gesetz, dann auch dieser: die Bahngeschwindigkeit der Erde, bezogen auf das Fixsternsystem, beträgt im Mittel 36 km/sec. Denn in ihm kommen dieselben Beziehungen vor wie in jenem. Er ist aber zweifellos keines und darum auch nicht invariant gegenüber der Lorentztransformation. Es handelt sich hier wie dort um einen reinen Erfahrungssatz.

Das gleiche Resultat liefert uns ein anderer Sachverhalt. Das „Gesetz der Lichtausbreitung“ ist nämlich in der allgemeinen Relativitätstheorie nicht invariant. Also ist es gar kein Gesetz; denn sonst wäre es invariant.

Da das Konstanzprinzip dem Relativitätsprinzip zweifellos nicht widerspricht, erhalten wir als Endresultat: das Konstanzprinzip steht zwar nicht im Widerspruch zum Relativitätsprinzip, wird aber auch nicht von ihm gestützt.

3. Das Konstanzprinzip und der Bewegungsbegriff. Ich finde einen unlösbaren Widerspruch zwischen dem Konstanzprinzip und dem Bewegungsbegriff. Wir wollen ihn uns ganz deutlich zu machen versuchen.

Es handelt sich um den einfachen Bewegungsbegriff (nicht um das Relativitätsprinzip). Der physikalische Bewegungsbegriff sagt, daß die Bewegung nur definiert werden kann in bezug auf einen Bezugskörper und daß im allgemeinen sich Richtung und Geschwindigkeit der Bewegung ändern, wenn ein anderer Bezugskörper genommen wird. Das ist nicht nur eine allgemeine Annahme der Physik, sondern scheint mir auch notwendig zum Begriff der Bewegung zu gehören. Was Bewegung ist, läßt sich physikalisch gar nicht anders ausdrücken als mit Hilfe eines Bezugskörpers. Darin liegt aber die Änderung von Richtung und Geschwindigkeit bei Änderung des Bezugskörpers beschlossen.

Nun wird im Konstanzprinzip von einer Bewegung — der Bewegung des Lichtes (der Strahlung überhaupt) — ausgesagt, daß sie ihre Geschwindigkeit bei beliebiger Änderung des Bezugskörpers nicht ändert. Der Gegensatz liegt auf der Hand.

Ich habe mich vergebens bemüht, diesen Widerspruch zum Verschwinden zu bringen. Man kann sich nicht darauf berufen, daß man einen Unterschied zwischen der Bewegung eines Körpers und der Bewegung einer Strahlung machen müsse. Beidemale handelt es sich um Bewegung. Sobald man irgendwo von einer Geschwindigkeit sprechen kann, ist der Wert der Geschwindigkeit anders je nach dem

Bezugskörper. Daß sie Geschwindigkeit hat, genügt allein, um der Strahlung jede Sonderstellung bezüglich des Bewegungsbegriffes zu nehmen. Noch weniger gestattet die Quantentheorie eine solche Sonderstellung.

Ich habe auch schon daran gedacht, den Widerspruch vorläufig einfach hinzunehmen in der Hoffnung, daß er sich aufklären wird. Aber der Widerspruch ist hier so bestimmt und klar, daß es eine solche Aufklärung nicht geben kann.

Man kann sich ebensowenig damit helfen, daß man die Lichtgeschwindigkeit als eine Ausnahme hinstellt. Denn weil der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Bezugskörper notwendig zum Bewegungsbegriff gehört, gibt es keine solche Ausnahme.

Ich komme so immer wieder zu der Alternative: Ist das Konstanzprinzip richtig, dann ist der physikalische Bewegungsbegriff — und damit ein Grundbegriff der Relativitätstheorie — falsch; ist der physikalische Bewegungsbegriff richtig, dann ist das Konstanzprinzip falsch.

Die Paradoxien, in die man durch das Konstanzprinzip gerät, lassen sich auch anschaulich klar machen. Wenn ein Körper sich mit Lichtgeschwindigkeit bewegt, hat dann auch dieser Körper in bezug auf alle Inertialsysteme dieselbe Geschwindigkeit? Ist auch eine mit Lichtgeschwindigkeit sich ausdehnende Seifenblase in allen Systemen eine Kugel?

Bejaht man diese Fragen, so hat man nicht bloß den aufgezeigten Widerspruch gegen den Bewegungsbegriff, sondern auch noch die folgende merkwürdige Tatsache: Solange der Körper oder die Seifenblase keine Lichtgeschwindigkeit besitzen, ist ihre Geschwindigkeit für verschiedene Systeme verschieden; sobald sie Lichtgeschwindigkeit besitzen, ist das nicht mehr der Fall.

Verneint man die Fragen, so muß man einen Grund angeben, warum denn die Geschwindigkeit des Lichtes in allen Systemen dieselbe Konstante ist, die gleich große Geschwindigkeit anderer Gegenstände aber nicht; warum die Wellenfront des Lichtes in allen Systemen als Kugel gemessen wird, die mit derselben Geschwindigkeit sich ausdehnende Oberfläche der Seifenblase aber nicht.

II. Die relative Koinzidenz.

Wir wollen unter Eigensystem das System verstehen, in dem der Beobachter ist, unter Fremdsystem jedes andere System. Dann kann offensichtlich jedes System zugleich Eigensystem und Fremdsystem sein: Eigensystem für den Beobachter in ihm, Fremdsystem für jeden Beobachter in anderen Systemen.

Nun ist es eine einfache Konsequenz aus der Lorentztransformation, daß im Eigensystem Zonenzeit ist, während das Fremdsystem Systemzeit hat; anders ausgedrückt: daß die Uhren des Eigensystems synchron gehen, die Uhren des Fremdsystems aber nicht. Dieselben Uhren eines bestimmten Systems haben also für den Beobachter des Systems Zonenzeit, für Beobachter anderer Systeme Systemzeit. Daraus folgt notwendig, daß im allgemeinen eine beliebige Uhr verschieden bewegten Beobachtern verschiedene Zeit zeigen muß. Nun ist eine Uhrzeigerstellung eine Koinzidenz. Es gibt also eine Relativität der Koinzidenz in der Relativitätstheorie: nicht jede Koinzidenz ist für alle Beobachter gleich.

Dasselbe Ergebnis liegt in einer anderen Folgerung aus der Lorentztransformation. Es läßt sich aus ihr ableiten, daß dieselbe Uhr für Beobachter verschiedener Systeme verschieden schnell gehen muß. Also hat sie für verschiedene Beobachter zugleich verschiedene Zeigerstellungen.

Ich kann in keiner der übrigen von der Relativitätstheorie behaupteten Relativitäten einen inneren Widerspruch sehen; aber in der relativen Koinzidenz finde ich ihn. Die relative Koinzidenz ist nicht anders zu verstehen, als daß derselbe Punkt zugleich mit verschiedenen (unendlich vielen) anderen Punkten koinzidiert. Das erscheint mir als ein Widerspruch in sich. Der verschiedene Standpunkt der Beobachter kann den Widerspruch nicht heben. Denn die Koinzidenz ist keine von mehreren Standpunkten aus zu messende Raum- oder Zeitstrecke, sondern ein einfach konstatierbares Punktereignis. In der relativen Koinzidenz geschieht ein und dasselbe Ereignis zu gleicher Zeit auf verschiedene Weisen.

Es ist nun ferner gar kein Grund einzusehen, warum die Relativität der Koinzidenz auf die Punktereignisse an Uhren beschränkt sein sollte. Gibt man diesem Gedanken Raum, dann könnte z. B. der Koordinatenanfangspunkt des Systems S für den Beobachter in S mit dem Koordinatenanfangspunkt von S' koinzidieren, während er gleichzeitig für den Beobachter in S' mit dem Punkte $x'_1 y'_1$ und mit beliebig vielen anderen Punkten von S' koinzidiert.

Vielleicht versucht jemand, einen Ausweg den in der vorigen Nummer zitierten Worten Neumanns zu entnehmen, und behauptet, die Systemzeit sei keine im Fremdsystem abgelesene Zeit, sondern drücke lediglich aus, welches Zeitmaß benutzt werden müsse, damit eine Lichtwelle im Fremdsystem als Kugelwelle gemessen würde. Auch wenn man davon absieht, daß unser Resultat sich aus verschiedenen Folgerungen der Lorentztransformation ableiten läßt, greift

dieser Versuch fehl. Wenn nämlich das Konstanzprinzip wirkliche Verhältnisse beschreibt, dann hat dieselbe Uhr für verschieden bewegte Beobachter zugleich verschiedene Zeigerstellungen. Tut das Konstanzprinzip das aber nicht, dann ist die Relativitätstheorie keine physikalische Theorie mehr.

Auf dem Boden der üblichen Auffassung der Relativitätstheorie erscheint mir der Widerspruch der relativen Koinzidenz untilgbar.

III. Die Relativität der Gleichzeitigkeit.

Man muß bei diesem Problem zwei Aussagen der Relativitätstheorie scharf voneinander scheiden. Zunächst die eine, daß dieselben Ereignisse, die nach den Uhren des Eigensystems gleichzeitig sind, nach denselben Uhren als Uhren eines Fremdsystems zu verschiedenen Zeiten geschehen. Dann die andere, daß dieser Sachverhalt eine Relativität der Gleichzeitigkeit bedeute.

Die erste Aussage ist eine unbestreitbare Folgerung aus der Lorentztransformation. Die zweite Aussage ist eine von der Relativitätstheorie hinzugefügte Beurteilung des Sachverhalts der ersten Aussage. Und diese Beurteilung ist falsch.

Um das einzusehen, besinnen wir uns, wie Gleichzeitigkeit konstatiert wird. Wir halten uns an die Einsteinsche Vorschrift. Nach ihr sind zwei Ereignisse gleichzeitig, wenn sie bei gleicher Zeigerstellung synchroner Uhren stattfinden. Um also Gleichzeitigkeit zu konstatieren, haben wir synchrone Uhren notwendig.

Das scheint mir übrigens auch aus dem Sinn der Sache zu folgen. Wer das leugnet, verwischt jeden Unterschied zwischen Gleichzeitigkeit und Ungleichzeitigkeit. Der tiefste Grund liegt darin, daß man nur Gleiches mit Gleichem messen kann. Darum, weil nur synchrone Uhren Gleichzeitigkeit besitzen, sind sie zur Messung anderer Gleichzeitigkeiten hinreichend und notwendig.

Jetzt ergibt sich ohne weiteres die Unrichtigkeit jener Beurteilung. Der Beobachter, der die Ereignisse als nicht gleichzeitig konstatiert, benutzt nicht synchrone Uhren; die in Frage stehenden Uhren sind ja für ihn Uhren des Fremdsystems und darum nicht synchron. Er ist also gar nicht in der Lage und hat kein Recht dazu, mit Hilfe solcher Uhren etwas über Gleichzeitigkeit oder Ungleichzeitigkeit von Ereignissen auszusagen. Die Beurteilung widerspricht der Einsteinschen Vorschrift.

Es wäre ein großer Irrtum, demgegenüber zu betonen, daß doch die Uhren, nach denen geurteilt wird, im Eigensystem synchronisiert

wurden. Die Uhren müssen für den, der urteilt, synchron gehen. Das tun sie aber in diesem Falle nicht. Was die Relativitätstheorie relative Gleichzeitigkeit nennt, ist also keine solche.

Man kann sogar noch einen Schritt weitergehen. Die Uhrzeigerstellungen der Uhren des Fremdsystems, die bei der Uhrzeigerstellung $t = 0$ derselben Uhren als Uhren des Eigensystems stattfinden, sind doch auch Ereignisse, die wie alle Ereignisse jedem Inertialsystem angehören und mit Hilfe synchroner Uhren auf Gleichzeitigkeit oder Ungleichzeitigkeit untersucht werden können. Nun wissen wir aber, daß sie bei gleicher Zeigerstellung synchroner Uhren vor sich gehen; sie sind also nach der Einsteinschen Vorschrift gleichzeitig. Jede Berufung darauf, daß diese Ereignisse nach Systemzeit zu verschiedenen Zeiten stattfänden, wäre sinnlos. Denn die Systemzeit ist der Gegenstand unserer Überlegung; wir haben gerade die Systemzeit selber der Untersuchung auf Gleichzeitigkeit oder Ungleichzeitigkeit unterworfen. Daraus folgt nun aber weiter, daß alle anderen Ereignisse, die nach der Systemzeit als ungleichzeitig beurteilt werden, in der Tat gleichzeitig sind.

Wir haben also zweierlei erkannt:

1. Die Gleichzeitigkeit oder Ungleichzeitigkeit von Ereignissen kann nach den Uhren des Fremdsystems nicht beurteilt werden.
2. Ereignisse, die nach den Uhren des Eigensystems gleichzeitig sind, sind in jedem System gleichzeitig.

Ich betone nochmals, daß der theoretisch-physikalische Inhalt der Relativitätstheorie gänzlich unangetastet bleibt, daß nur die hinzugefügte Beurteilung abgelehnt wird.

Bei unserer Überlegung haben wir stillschweigend die für jeden Physiker selbstverständliche Voraussetzung gemacht, daß Zeit und Gleichzeitigkeit objektive Gegenstände sind, die der Physiker nicht schafft, sondern auf ihre Struktur hin untersucht. Die Behauptung, die Gleichzeitigkeit sei ein Element, das der Physiker an die objektive Wirklichkeit von sich aus heranbringe, und deshalb innerhalb großer Grenzen willkürlich, widerspricht dem Sinn der Physik und der Wissenschaft überhaupt. Keine Wissenschaft schafft durch ihre Vertreter das, was sie untersucht. Hier liegt eine Verwechslung zweier Erkenntnisschichten vor. Doch das führt uns in die Philosophie hinein und mag deshalb einer Erörterung an anderer Stelle überlassen sein¹⁾.

¹⁾ Ich verweise auf meine Arbeit „Die Relativitätstheorie und die Struktur der physikalischen Erkenntnis“, die demnächst in den „Annalen der Philosophie“ erscheint.

IV. Die Inertialzeit.

Die idealste Uhr, die denkbar ist, ist das Inertialsystem. Deshalb ist der Relativitätstheorie schon in ihren Grundvoraussetzungen eine Zeit mitgegeben. Wir wollen sie die Inertialzeit nennen und auf ihren Charakter hin untersuchen¹⁾.

Wir denken uns zunächst den Beobachter im ungestrichenen System, das wir als ruhend ansehen. Dann stellt jedes andere Inertialsystem für ihn eine Uhr dar. Er möge seinen Standpunkt in x auf der x -Achse haben, in der die x' -Achse des als Uhr gewählten Systems gleitet. Das Zifferblatt der Uhr ist die x' -Achse, der Zeiger der Punkt x , die Zeiteinheit die Zeit, in der die Längeneinheit der x' -Achse den Punkt x passiert. Das Entsprechende gilt von dem Beobachter im gestrichenen System. Setzt man als Anfangspunkt der Zeitrechnung nach Konvention den Zeitpunkt fest, in dem die Koordinatenanfangspunkte ineinanderfallen, so ist offenbar $(x - x')$ die Zeit, die in dem Augenblicke, wo x' durch x geht, jeder Punkt der beiden Systeme hat. Jedes System besitzt also sowohl für den eigenen wie für den fremden Beobachter nach dieser Uhr Zonenzeit. Künstliche Uhren, die danach eingerichtet wären, würden für jeden Beobachter dieselbe Einheit haben und wären für jeden Beobachter ohne Einsteinsche Vorschrift synchronisiert.

Wählt man ein anderes Inertialsystem als Uhr, das eine andere Geschwindigkeit besitzt, so ist natürlich die Zeiteinheit der Zonenzeit geändert. Durch Hinzufügung eines Proportionalitätsfaktors läßt sich aber die Zonenzeit für die ganze Schar der ∞^3 Inertialsysteme aufstellen. Wir wählen das vorhin betrachtete System des x - und des x' -Inertialsystems als Normalsystem. Die relative Geschwindigkeit seiner Komponenten sei v_1 . Es sei v_2 die Geschwindigkeit eines beliebigen Inertialsystems gegen das Inertialsystem des erstgenannten Beobachters. Dann ergibt eine einfache Überlegung, daß

$$\left| \frac{v_1}{v_2} \right| (x - x')$$

¹⁾ Der Grundgedanke dieser Überlegung geht auf C. Neumann zurück (Über die Prinzipien der Galilei-Newtonschen Theorie, 1870, S. 18). Er wurde in verschiedener Weise von Maxwell (Substanz und Bewegung, 1881, S. 35), L. Lange (Die geschichtliche Entwicklung des Bewegungsbegriffes, 1886, S. 134), Aloys Müller (Das Problem des absoluten Raumes, 1911, S. 20), Fr. Adler, a. a. O., S. 104 f.) aufgefaßt und durchgeführt.

die für alle Inertialsysteme und jeden Beobachter geltende Zonenzeit darstellt¹⁾. Dabei ist nur zu beachten, daß x' ein Punkt des jeweils betrachteten Inertialsystems ist. Um die Geschwindigkeiten zu bestimmen, ist durchaus keine künstliche Uhr nötig; da es nur auf ihr Verhältnis ankommt, genügen die übereinandergleitenden Achsen.

In den Grundvoraussetzungen der Relativitätstheorie steckt demnach eine für alle Systeme gültige, d. h. absolute Zeit.

Mein Herr Kollege A. H. Bucherer brachte gegen diese Darstellung zwei Einwände vor.

1. Der Ausdruck enthält die Differenz zweier (durch den Einfluß der Lorentztransformation) heterogener Strecken x und x' ; das ist nicht statthaft.

Darauf läßt sich zweierlei erwidern.

Erstens ist meiner Meinung nach in diesem Falle ein Einfluß der Lorentztransformation überhaupt nicht vorhanden. Denn dieser Einfluß tritt nur da auf, wo Strecken des Fremdsystems in der der Relativitätstheorie eigenen Weise gemessen werden, nämlich mit Hilfe künstlicher Uhren. Das ist aber hier nicht der Fall.

Selbst wenn wir aber auch zweitens den Einfluß der Lorentztransformation zugeben wollten, vergißt der Einwand, daß $(x - x')$ für die Beobachter keine Differenz ist, die sie zu berechnen haben, sondern für jeden die Anzahl der Einheiten des anderen Systems darstellt, die er vorbeigleiten sieht und die wegen der Reziprozität der Verhältnisse, die die Lorentztransformation beschreibt, für den einen genau so groß sind, wie für den anderen.

2. Das Ergebnis läßt sich mit der Lorentztransformation nicht in Einklang bringen.

Selbst wenn dieser Einwand recht hätte, würde nicht die Unrichtigkeit des Ergebnisses, sondern die Unrichtigkeit der Lorentztransformation folgen. Denn das Ergebnis ist eine einfache, notwendige Folgerung aus der Grundannahme der Relativitätstheorie, daß es Inertialsysteme gibt. Aber der Einwand besagt zuviel. Unser Ergebnis widerstreitet nicht der Lorentztransformation, sondern nur ihrer üblichen Deutung.

V. Die Beschleunigung als Invariante.

Mir fällt in der Relativitätstheorie eine eigenartige Behandlung der Beschleunigung auf. Die Beschleunigung ist bekanntlich keine

¹⁾ In meinem Buche (Die phil. Probleme, S. 127) steht irrtümlich der reziproke Wert $\frac{v_2}{v_1} (x - x')$.

Invariante gegenüber der Lorentztransformation. Sie wird indes stillschweigend in mehreren Fällen wie eine Invariante behandelt. Der anschaulichste Fall ist der der Uhr.

Die Uhr der physischen Wirklichkeit ist ein Instrument, in dessen Betrieb notwendig Beschleunigungen vorkommen. Notwendig deshalb, weil von Teilen des Instrumentes periodische Bewegungen vollzogen werden müssen. Zum Begriff der Uhr gehört die Beschleunigung nicht (vgl. IV), wohl aber ist sie ein notwendiges Element bei der Uhr unserer Wirklichkeit.

Die Folge davon ist, daß die Uhr des Fremdsystems einem doppelten Einfluß unterworfen ist. Zunächst muß die Uhr im Fremdsystem deshalb allein schon anders gehen als im Eigensystem, weil die Beschleunigung keine Invariante gegenüber der Lorentztransformation ist. Dazu kommt dann noch die in der Lorentztransformation beschriebene Änderung der Zeitangabe.

Es geht nicht an, sich demgegenüber darauf zu berufen, daß in unserer Wirklichkeit auch eine gleichförmig abbrennende Kerze oder ein Thermometer als Uhr dienen könnten, bei denen doch keine Beschleunigung vorhanden sei. Denn abgesehen von allem anderen wären Kerze und Thermometer nur dann als Uhr brauchbar, wenn sie nach einer gewöhnlichen Uhr geeicht wären. Übrigens kommen bei ihnen auch Beschleunigungen, nämlich in den mikrokosmischen Vorgängen, vor.

Eine entsprechende Betrachtung gilt für den Lichtstrahl, mit dem Schwingungen, also auch Beschleunigungen, verbunden sind.

Wir haben im vorstehenden eine Anzahl der Schwierigkeiten kennen gelernt, die der Relativitätstheorie aus ihren Voraussetzungen und Grundbegriffen heraus erwachsen. Ich wiederhole die Bitte um eine klare Stellungnahme zu diesen Analysen, die natürlich das Gebiet der Physik ebensowenig verlassen dürfte, wie es unsere Überlegungen getan haben.

Ein alter Trugschluß betreffs des Wärmegleichgewichtes eines Gases im Schwerfeld.

Von P. Ehrenfest in Leiden.

(Eingegangen am 7. August 1923.)

Schon durch Boltzmann (1876) sorgfältig widerlegt¹⁾, taucht doch stets wieder der alte Irrtum auf²⁾, daß der Fall der Moleküle im Schwerfeld die mittlere kinetische Energie der Moleküle in den unteren Lagen eines — im Wärmegleichgewicht befindlichen — Gases größer mache als in den oberen. Aus der kinetischen Gastheorie ist natürlich bekannt, daß und warum diese Behauptung falsch ist. Doch sei dem Fehler aufs neue entgegengetreten, da er diesmal bis zu dem Resultat geführt hat³⁾: „In diesem Sinne ist also die Clausiusfassung des zweiten Hauptsatzes unrichtig!“

Ein möglichst extremes Beispiel zur Vereinfachung von Überlegung und Rechnung: Keine Zusammenstöße der Gasmoleküle untereinander, vollkommen elastische Reflexion an der oberen Decke und den vertikalen Wänden des Gefäßes. Hingegen Wärmeaustausch mit dem Boden, der konstant auf der Temperatur T gehalten wird; d. h. die vom Boden zurückprallenden Gasmoleküle sollen die zu T gehörige Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung besitzen. Statt des kontinuierlichen Verlaufes der potentiellen Energie $\Phi(z) = mgz$, die dem Schwerfeld entspricht, sei zur Vereinfachung ein diskontinuierlicher Verlauf genommen: bis zur halben Höhe des Gefäßes $z = H/2$ sei $\Phi(z) = 0$, darüber bis zur Decke sei $\Phi(z)$ konstant gleich χ . Hat ein Molekül unter dieser Diskontinuitätsfläche F die Vertikalgeschwindigkeit w_1 , nach Durchtritt durch F die kleinere Geschwindigkeit w_2 , so ist also:

$$\frac{mw_2^2}{2} = \frac{mw_1^2}{2} - \chi. \quad (1)$$

Der Trugschluß: Jedes einzelne Molekül, das F auf- oder abwärts durchsetzt, hat unten eine größere kinetische Energie als oben (richtig!), „also“ ist die mittlere kinetische Energie der Moleküle in der unteren Hälfte größer als in der oberen (falsch!)⁴⁾.

¹⁾ L. Boltzmann, *Wissensch. Abh.*, 2. Bd., S. 60 u. 265 (*Wien. Ber.* **74**, 509, 1876; **78**, 22, 1878). Ferner: F. M. Exner, *Ann. d. Phys.* **7**, 683, 1902; **9**, 967, 1902 gegen A. Schmidt. Siehe auch O. W. Richardson, *Phil. Mag.* **18**, 695, 1909.

²⁾ R. von Dallwitz-Wegner, *Der Samazustand der Materie*. *ZS. f. Phys.* **15**, 280, 1923. — ³⁾ l. c., S. 286.

⁴⁾ Fortsetzung des Trugschlusses: Jedes einzelne jener Moleküle verbleibt — da $w_2 < w_1$ — längere Zeit in der oberen als in der unteren Hälfte (richtig); „also“ sind in jedem Augenblick mehr Moleküle in der oberen als in der unteren Hälfte!?

Was vergessen wird: Alle Moleküle in der unteren Hälfte, für die

$$\frac{m w_1^2}{2} < \chi, \quad (2)$$

sind unfähig, F zu durchsetzen. Und diese „allzu langsamen“ Moleküle helfen, die mittlere kinetische Energie in der unteren Hälfte klein zu halten.

Quantitativ: seien

$$f_1(w_1)dw_1 \quad \text{und} \quad f_2(w_2)dw_2 \quad (3)$$

die Anzahl der Moleküle, die per Kubikzentimeter in der unteren und der oberen Hälfte des Gefäßes vertikale Geschwindigkeiten besitzen, die zwischen $w_1 \rightarrow w_1 + dw_1$ bzw. $w_2 \rightarrow w_2 + dw_2$ liegen.

$$w_1 f_1(w_1)dw_1 \quad \text{und} \quad w_2 f_2(w_2)dw_2 \quad (4)$$

geben dann an, wie viele Moleküle dieser beiden Sorten per Quadratcentimeter und Sekunde in die Fläche F von unten hinein- bzw. nach oben aus ihr herauslaufen.

Verfolge nun eine solche $w_1 \rightarrow w_1 + dw_1$ -Gruppe bei ihrem Durchgang durch F ; sie tritt auf der anderen Seite als $w_2 \rightarrow w_2 + dw_2$ -Gruppe aus, wobei w_2 mit w_1 durch Gleichung (1) zusammenhängt; also überdies — differenziere (1) — gilt:

$$w_2 dw_2 = w_1 dw_1. \quad (5)$$

Da es sich aber um dieselben Individuen handelt, nur „von unten“ und „von oben“ betrachtet, so müssen in diesem Falle die beiden Ausdrücke (4) einander gleich sein:

$$w_1 f_1(w_1)dw_1 = w_2 f_2(w_2)dw_2, \quad (6)$$

also wegen (5):

$$f_1(w_1) = f_2(w_2), \quad (7)$$

wo w_2 und w_1 durch (1) verbunden sind.

Nun herrscht aber unten die zu T gehörige Maxwellverteilung

$$f_1(w_1) = C e^{-\frac{m w_1^2}{2 k T}}, \quad (8)$$

also gilt wegen (8), (7), (1) für alle $w_2 > 0$:

$$f_2(w_2) = C e^{-\frac{m w_1^2}{2 k T}} = C e^{-\frac{m w_2^2 + 2\chi}{2 k T}} = C e^{-\frac{\chi}{k T}} \cdot e^{-\frac{m w_2^2}{2 k T}}. \quad (9)$$

Wegen der Symmetrie zwischen Auf- und Abwärts-Bewegung auch gültig für $w_2 < 0$.

Der Vergleich von (9) mit (8) liefert das altbekannte Resultat: Oben und unten herrscht die gleiche, zu T gehörige, Geschwindigkeitsverteilung und mittlere kinetische Energie; nur die Dichte ist oben im Verhältnis $e^{-\chi/kT}$ kleiner.

Autorenregister.

- Anderson, Wilhelm. Über den „Sama-Zustand“ der Atmosphäre. S. 252.
- Becker, Karl u. Rose, H. Bemerkung zu der „Notiz über das Gitter des Triphenylmethans“ von H. Mark und K. Weissenberg. S. 351.
- Bothe, W. Zur Quantentheorie des normalen Photoeffektes. S. 137.
- Braunbek, Werner. Die Vorgänge in einer Elektronenröhre unter Einwirkung eines Magnetfeldes. S. 117.
- Cario, G. u. Franck, J. Über sensibilisierte Fluoreszenz von Gasen. S. 202.
- Carrelli, Antonio u. Pringsheim, Peter. Über polarisierte Phosphoreszenz. S. 287.
- Dallwitz-Wegner, Richard v. Erwiderung zur Bemerkung des Herrn Jäger zu meiner Arbeit über den Sama-Zustand der Materie. S. 82.
- Dorfmann, Jakob. Einige Bemerkungen zur Kenntnis des Mechanismus magnetischer Erscheinungen. S. 98.
- Ehrenfest, P. Ein alter Trugschluß betreffs des Wärmegleichgewichtes eines Gases im Schwerfeld. S. 421.
- Faxén, Hilding. Die bei Interferenz von Röntgenstrahlen infolge der Wärmebewegung entstehende Streustrahlung. S. 266.
- Fiala, F. Polare und axiale Vektoren in der Physik. S. 85.
- Franck, J. s. Cario.
- Gans, Richard. Das Tyndallphänomen in Flüssigkeiten. S. 353.
- Grebe, L. Über die elektrische Leitfähigkeit fester Dielektrika bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen. S. 295.
- Gudden, B. u. Pohl, R. Das Quantenäquivalent bei der lichtelektrischen Leitung. S. 331.
- Gyemant, A. Kugelflächenförmige Doppelschichten in ionenhaltigen Flüssigkeiten. S. 190.
- Hahn, Otto u. Meitner, Lise. Die γ -Strahlen von Uran X und ihre Zuordnung zu Uran X_1 und Uran X_2 . S. 157.
- Hoffmann, Fr. Über den Gebrauch von Rauchgläsern bei optisch-pyrometrischen Messungen. S. 1.
- Jäger, G. Bemerkung zur Arbeit des Herrn v. Dallwitz-Wegner: „Die atmosphärische Temperaturabnahme nach oben und ähnliche Erscheinungen als Wirkung der Schwerkraft, der Sama-Zustand der Materie“. S. 79.
- Bemerkung zur „Erwiderung“ des Herrn v. Dallwitz-Wegner. S. 84.
- Kiby, Wilhelm. Die Kristallstruktur von „Natriumchlorat“ (NaClO_3). S. 213.
- Kopff, A. Über die Absorption im Weltenraum. S. 279.
- Kotschin, N. Über einen Fall der adiabatischen Bewegung. S. 73.
- Lanczos, Kornel. Über die Rotverschiebung in der de Sitterschen Welt. S. 168.
- Landé, A. Zur Struktur des Neonspektrums. S. 292.
- Mark, H. u. Weissenberg, K. Über die Struktur des Pentaerythrits und eine graphische Auswertung von Schichtliniendiagrammen. S. 301.
- — Notiz über das Gitter des Triphenylmethans. S. 347.

- Meitner, Lise. Das β -Strahlenspektrum von UX_1 und seine Deutung. S. 54.
— s. Hahn.
- Müller, Aloys. Probleme der speziellen Relativitätstheorie. S. 409.
- Nordheim, L. Zur Behandlung entarteter Systeme in der Störungsrechnung. S. 316.
- Philipp, K. Bremsung der α -Strahlen in Flüssigkeiten und Dämpfen. S. 23.
- Pohl, R. s. Gudden.
- Polanyi, M. Über Strukturänderungen in Metallen durch Kaltbearbeitung. S. 42.
- Pringsheim, Peter s. Carrelli.
- Rohmann, Hermann. Methode zur Messung der Größe von Schwebe-
teilchen. S. 253.
- Rose, H. s. Becker.
- Schaefer, Clemens. Bemerkung zu einer Arbeit von A. Mallock: On the Elasticity of Metals as affected by Temperature. S. 152.
— Bemerkung zu der Arbeit: Eine neue Interferenzerscheinung: Kurven gleicher Neigung an anisotropen planparallelen Platten. S. 155.
- Schwarzc, Elemér. Berichtigung. S. 352.
- Semenoff, N. u. Walther, A. Über eine experimentelle Methode der Erforschung von elektrostatischen Feldern. S. 67.
- Uspenski, N. und Woronkoff, G. Die spektrophotometrische Methode zur Untersuchung von Farbstoffen im Gewebe im durchgehenden Lichte. S. 112.
- Waller, Ivar. Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von Röntgenstrahlen. S. 398.
- Walther, A. s. Semenoff.
- Weickmann, L. Die atmosphärische Temperaturabnahme nach oben und ähnliche Erscheinungen als Wirkung der Schwerkraft, der Sama-Zustand der Materie. S. 251.
- Weissenberg, K. s. Mark.
- Woronkoff, G. s. Uspenski.